

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARTSVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Patrik Radas**

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARTSVA I BRODOGRADNJE

# **DIPLOMSKI RAD**

**Mentor:**  
**prof. dr. sc. Darko Landek**

**Student:**  
**Patrik Radas**

Zagreb, 2018.

Izjavljujem da sam ovaj rad radio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svom mentoru, prof. dr. sc. Darku Landeku, na velikom strpljenju, pomoći te na svom prenesenom znanju tijekom izrade ovog rada, ali i tijekom cijelog vremena provedenog na faksu.

Zahvaljujem se tehničkom suradniku Ivanu Vovku na pomoći oko izrade i pripreme uzoraka kada god je to bilo potrebno.

Zahvaljujem svojoj obitelji na pomoći i bezbrižnom školovanju.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za diplomske radove studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment,  
inženjerstvo materijala te mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum:	Prilog:
Klasa:	
Ur. broj:	

## DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **PATRIK RADAS** Mat. br.: 0035194537

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Ispitivanje korozijskih i triboloških svojstva prevlake PACVD TiN na biomedicinskoj leguri ASTM F 1537**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Test of corrosion and tribological properties of PACVD coating TiN on the biomedical alloy ASTM F 1537**

### Opis zadatka:

Biomedicinska legura ASTM F 1537 uobičajeno se primjenjuje u izradi nosivih dijelova implantata u ortopediji i stomatologiji u površinski ne modificiranom stanju, a istražuju se mogućnosti primjene bio kompatibilnih prevlaka. U teorijskom dijelu rada treba analizirati rezultate dosadašnjih ispitivanja korozijske postojanosti i otpornosti na trošenje biomedicinskih CoCrMo legura s i bez zaštitnih prevlaka.

U eksperimentalnom dijelu rada treba pripremiti ispitne uzorke od biomedicinske legure ASTM F 1537 za ispitivanja s i bez prevlake PACVD TiN. Na uzorcima provesti ispitivanja slijedećih svojstava prevlake: hrapavosti površine, debljine, adhezivnosti i faktora trenja. Na prevučenim i ne prevučenim uzorcima provesti ispitivanja otpornosti na elektrokemijsku koroziju u fiziološkoj otopini. Na temelju rezultata ispitivanja procijeniti utjecaj oksidacije površine i prevlake TiN na promjenu svojstva ispitivane legure te preporučiti daljnja istraživanja.

U radu navesti korištenu literaturu i stručnu pomoć.

Zadatak zadan:  
03. svibnja 2018.

Rok predaje rada:  
05. srpnja 2018.

Predviđeni datum obrane:  
11. srpnja 2018.  
12. srpnja 2018.  
13. srpnja 2018.

Zadatak zadao:  
  
prof. dr. sc. Darko Landek

Predsjednica Povjerenstva:  
  
prof. dr. sc. Biserka Runje

**SADRŽAJ**

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA.....	III
POPIS TABLICA .....	V
POPIS OZNAKA.....	VI
SAŽETAK .....	VII
ABSTRACT .....	VIII
1. UVOD .....	1
TEORIJSKI DIO .....	2
2. LEGURE KOBALTA ZA PRIMJENU U MEDICINI.....	3
2.1. Biokompatibilnost .....	4
2.2. Mehanička svojstva .....	5
2.3. Korozijska postojanost i otpornost na trošenje .....	6
3. INŽENJERSTVO POVRŠINA U MEDICINI.....	9
3.1. Vrste biomedicinskih prevlaka.....	10
4. METODE KARAKTERIZACIJE POVRŠINA I PREVLAKA .....	14
4.1. Hrapavost i topografija površine .....	14
4.2. Ispitivanje nanotvrdoće .....	15
4.3. Adhezivnost prevlake .....	16
4.4. Ispitivanje debljine prevlake .....	18
4.5. Otpornost na adhezijsko trošenje .....	19
4.6. Ispitivanje elektrokemijske korozije .....	20
4.6.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga, $E_{ok}$ .....	21
4.6.2. Određivanje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije .....	22

4.6.3. Ispitivanje cikličkom polarizacijom .....	24
4.6.4. Elektrokemijska impendacijska spektroskopija (EIS) .....	25
EKSPERIMENTALNI DIO .....	28
5. PRIPREMA UZORAKA ZA ISPITIVANJE .....	29
6. REZULTATI ISPITIVANJA I RASPRAVA .....	34
6.1 Ispitivanje hrapavosti površine .....	34
6.2 Ispitivanje adhezivnosti prevlake .....	36
6.3 Ispitivanje debljine prevlake .....	37
6.4 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje .....	38
6.5 Elektrokemijska ispitivanja .....	42
6.5.1 Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga $E_{ok}$ .....	42
6.5.2. Elektrokemijska impendacijska spektroskopija .....	44
6.6 Analiza mikrostrukture korodirane površine .....	57
7. ZAKLJUČAK .....	58
8. LITERATURA .....	59

## POPIS SLIKA

Slika 1. Umjetni kuk napravljen od Co-Cr-Mo legure [3] .....	3
Slika 2. Biokompatibilnost postoji samo u slučaju harmoničnog odnosa tkiva domaćina, materijala i funkcije koje on u njemu obavlja [7] .....	4
Slika 3. Otapanje kobalta u fiziološkoj otopini u ovisnosti o vremenu [12] .....	7
Slika 4. Mehanizam tribokemijskog trošenja [15] .....	8
Slika 5. Volumno trošenje prevučene i neprevučene Co-Cr-Mo legure nakon ispitivanja „ball-on-disk“ [14] .....	8
Slika 6. Pregled postupaka površinske obrade materijala [17] .....	9
Slika 7. Hidroksiapatit za primjenu u dentalnoj medicini [23] .....	11
Slika 8. Vijak za pričvršćivanje implantata prevučen DLC prevlakom [27] .....	12
Slika 9. Zglob implantata za kuk prevučen TiN prevlakom [32] .....	13
Slika 10. Shematski prikaz parametara hrapavosti [38] .....	15
Slika 11. Način mjerenja tvrdoće tankih tvrdih prevlaka [39] .....	16
Slika 12. Ocjenjivanje prionjivosti prema VDI3198 [42] .....	17
Slika 13. Shematski prikaz ispitivanja debljine prevlake [39] .....	18
Slika 14. Jedinični događaj procesa adhezijskog trošenja [43] .....	19
Slika 15. Shematski prikaz ispitivanja metodom „Block on Ring“ [45] .....	20
Slika 16. Elektrokemijska ćelija [47] .....	21
Slika 17. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga $E_{ok}$ [47] .....	22
Slika 18. Shematski prikaz određivanja polarizacijskog otpora [46] .....	23
Slika 19. Dijagram cikličke polarizacije [48] .....	25
Slika 20. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [49] .....	26
Slika 21. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [48] .....	27
Slika 22. Uređaj Olympus X za određivanje kemijskog sastava .....	29
Slika 23. Oblik i dimenzije ispitnih uzorka .....	30

Slika 24. Buehler Phoenix Alpha uređaj za pripremu uzoraka .....	31
Slika 25. Industrijska peć RÜBIG GmbH Type PC 70/90 korištena za prevlačenje uzoraka..	32
Slika 26. Ispitni uzorci uliveni u polimernu masu .....	33
Slika 27. Ne prevučeni i prevučeni uzorci za ispitivanje hrapavosti površine.....	34
Slika 28. Stanje površine uzoraka B1(a) i C1(b) nakon utiskivanja Rockwellovog indentora	36
Slika 29. Uređaj za određivanje debljine prevlake (kalotester).....	37
Slika 30. Trag trošenja nakon ispitivanja debljine prevlake kalotestom na uzorku C1 .....	38
Slika 31. Uređaj za ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje.....	39
Slika 32. Dijagram kalibracije savojne opruge .....	39
Slika 33. Faktor trenja uzoraka B1 i C1 ovisno o vremenu ispitivanja.....	40
Slika 34. Tragovi trošenja za uzorke B1(a) i C1(b) .....	41
Slika 35. Ispitni uzorak uronjen u elektrolit i ispitivan u elektrokemijskoj ćeliji .....	42
Slika 36. Dijagram potencija otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu za neprevučene uzorke .....	43
Slika 37. Model ekvivalentnog električnog kruga za uzorke A0 i A1 .....	53
Slika 38. Model ekvivalentnog električnog kruga za uzorke B0 i C1.....	54
Slika 39. Stanje površine uzoraka A1-NP (a), A2-PP (b), B1 (c) i C1 (d) nakon korozijskih ispitivanja .....	57



**POPIS TABLICA**

Tablica 1. Moguće interakcije implantata sa tkivom [6,9].....	5
Tablica 2. Mehanička svojstva kobaltovih legura [10] .....	6
Tablica 3. Kemijski sastav legure ASTM F 1537 .....	29
Tablica 4. Oznake ispitnih uzoraka od legure ASTM F 1537.....	30
Tablica 5. Parametri brušenja ovisno o konačnoj hrapavosti površine .....	31
Tablica 6. Parametri PACVD prevlačenja ispitnih uzoraka.....	32
Tablica 7. Amplitudni parametri hrapavosti ispitnih uzoraka.....	34
Tablica 8. Profili hrapavosti ispitnih uzoraka .....	35
Tablica 9. Parametri ispitivanja debljine prevlaka .....	37
Tablica 10. Debljine prevlaka na uzorcima B1 i C1 .....	38
Tablica 11. Raspon vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga $E_{ok}$ uzoraka.....	43
Tablica 12. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak A0-NP .....	45
Tablica 13. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak A0-DP .....	46
Tablica 14. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak A0-PP .....	47
Tablica 15. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak A1-NP .....	48
Tablica 16. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak A1-DP .....	49
Tablica 17. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak A1-PP.....	50
Tablica 18. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak B1.....	51
Tablica 19. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak C1.....	52
Tablica 20. Vrijednosti parametara EIS mjerenja za uzorke A0 i A1 .....	55
Tablica 21. Vrijednosti parametara EIS mjerenja za uzorke B1 i C1 .....	56

## POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
$C_{dl}$	$F/cm^2$	kapacitet dvosloja na sučelju elektrode i elektrolita
$CPE_{dl}$	$Ss^n cm^2$	konstantno fazni element dvosloja
$CPE_{ok}$	$Ss^n cm^2$	konstantno fazni element oksidnog sloja
$CPE_{pr}$	$Ss^n cm^2$	konstantno fazni element prevlake
$D$	mm/mm	Promjer kuglice
$E$	mV	Potencijal
$E_d$	$\mu m$	Debljina prevlake
$E_{kor}$	mV	Korozijski potencijal
$E_{ok}$	mV	Potencijal otvorenog strujnog kruga
$I$	A	Jakost struje
$i_{corr}$	A	Korozijska struja
$R_a$	$\mu m$	Srednje aritmetičko odstupanje profila
$R_{ct}$	$\Omega cm^2$	otpor prijenosu naboja
$R_d$	$N/mm^2$	Dinamička izdržljivost
$R_e$	$N/mm^2$	Granica tečenja
$R_m$	$N/mm^2$	Vlačna čvrstoća
$R_{ok}$	$\Omega cm^2$	otpor oksidnog sloja
$R_p$	$k\Omega cm^2$	Polarizacijski otpor
$R_{pr}$	$\Omega cm^2$	otpor prevlake
$R_y$	$\mu m$	Najveća visina neravnina
$R_z$	$\mu m$	Prosječna visina neravnina
$S$	$m^2$	Površina radne elektrode
$X$	$\mu m$	Debljina vanjskog prstena
$Y$	$\mu m$	Udaljenost između vanjskog i unutarnjeg prstena
$\varepsilon$	mm/mm	Istezljivost

## SAŽETAK

U ovom radu provedena su ispitivanja triboloških i korozijskih svojstava uzoraka od legure ASTM F 1537 s odgovarajućom hrapavosti površine te u prevučenom i neprevučenom stanju. Legura je prevučena PACVD prevlakama TiCN/TiN i TiN/TiCN te je provedena karakterizacija prevlake ispitivanjem hrapavosti, debljine i adhezivnosti prevlake.

Otpornost na adhezijsko trošenje ispitana je metodom *Block on Ring* dok su korozijska ispitivanja provedena metodom elektrokemijske impendacijske spektroskopije. Iz provedenih ispitivanja utvrđeno je da PACVD prevlaka TiN/TiCN ima značajno manji faktor trenja od PACVD TiCN/TiN prevlake. Prevlaka TiCN/TiN pokazuje se povoljnijom s obzirom na korozijsku postojanost u odnosu na prevlaku TiN/TiCN

**Ključne riječi:** ASTM F 1537, PACVD, TiN, TiCN, adhezijsko trošenje, elektrokemijska korozija

**ABSTRACT**

This paper investigated the tribological and corrosion properties of samples of ASTM F 1537 alloy with appropriate surface roughness and in coated and uncoated state. The alloy was coated with PACVD coatings TiCN / TiN and TiN / TiCN and the coating characterization was performed by testing the roughness, thickness and adhesion of the coating.

Resistance to adhesion wear was tested by the Block on Ring method while the corrosion tests were performed by electrochemical impedance spectroscopy. From the tests carried out it was found that the PACVD TiN / TiCN coating had a significantly lower friction factor than the PACVD TiCN / TiN coating. The TiCN / TiN coating appears to be more favorable with respect to the corrosion resistance with respect to the TiN / TiCN coating.

**Keywords:** ASTM F 1537, PACVD, TiN, TiCN, adhesion wear, electrochemical corrosion

## 1. UVOD

Sve je češća interdisciplinarna suradnja u svrhu rješavanja nekih ključnih problema koje tradicionalne discipline nisu u mogućnosti samostalno riješiti. Jedan takav primjer je primjena strojariskog znanja u medicini u izradi implantata. Godinama se već izrađuju implantati od raznih vrsta metala koji se ugrađuju u ljudsko tijelo gdje se moraju integrirati bez narušavanja zdravlja pacijenta. Pri tome treba riješiti probleme biokompatibilnosti, trošenja i korozije implantata. Korozija implantata očituje se u otapanju metalnih iona i stvaranju čestica oksida koje mogu ozbiljno mogu naštetiti zdravlju organizma i/ili dovesti do odbacivanja implantata. Stoga je važno primjenom znanja o materijalima te modificiranju i prevlačenju površina pronaći način smanjenja otapanja metalnih iona i smanjenje trošenja implantata. Jedan od smjerova traženja rješenja navedenih problema je prevlačenje metalnih materijala keramičkim biokompatibilnim prevlakama kao što je to titan nitrid (TiN).

U radu će se istraživati biomedicinska Co-Cr-Mo legura oznake ASTM F 1537 proizvedena postupkom metalurgije praha u osnovnom stanju i s primjenom PACVD prevlaka TiCN/TiN i TiN/TiCN. Provest će se elektrokemijska ispitivanja uzorka u pasiviranom i nepasiviranom stanju te uzorka s i bez PACVD prevlake kako bi se procijenio utjecaj pasivacije i prevlake na korozijsku postojanost legure. Također će se provesti osnovna karakterizacija adhezivnosti i otpornosti na adhezijsko trošenje prevlaka.

# **TEORIJSKI DIO**

## 2. LEGURE KOBALTA ZA PRIMJENU U MEDICINI

Biomaterijal je bilo koji materijal koji obuhvaća cijelu ili samo dio žive strukture te vrši, povećava ili zamjenjuje prirodnu funkciju u svrhu poboljšanja kvalitete života pacijenta [1]. Kobaltove legure spadaju u najčešće korištene materijale za ugradnju u ljudsko tijelo zbog vrlo visoke biokompatibilnosti koje Co-Cr-Mo legure posjeduju. Izvrsna mehanička svojstva, te dobra otpornost na trošenje i koroziju samo su neki od razloga zbog čega se takve legure koriste za izradu umjetnih kukova ili zglobova koljena koji itekako postavljaju visoke zahtjeve na materijale od kojih se izrađuju. Uz kobaltove legure za izradu implantata koriste se još i austenitni nehrđajući čelici te titan i njegove legure. Međutim, kobaltove legure se ističu time da su najotpornije na koroziju te posjeduju najveću dinamičku izdržljivost [2]. Osim za uporabu u endoprotetici, kobaltove legure se koriste i za izradu kardiovaskularnih stentova, a primjenjuju se i u dentalnoj medicini za izradu implantata, fiksnih proteza, krunica itd. Slika 1 prikazuje umjetni kuk napravljen od legure kobalta.



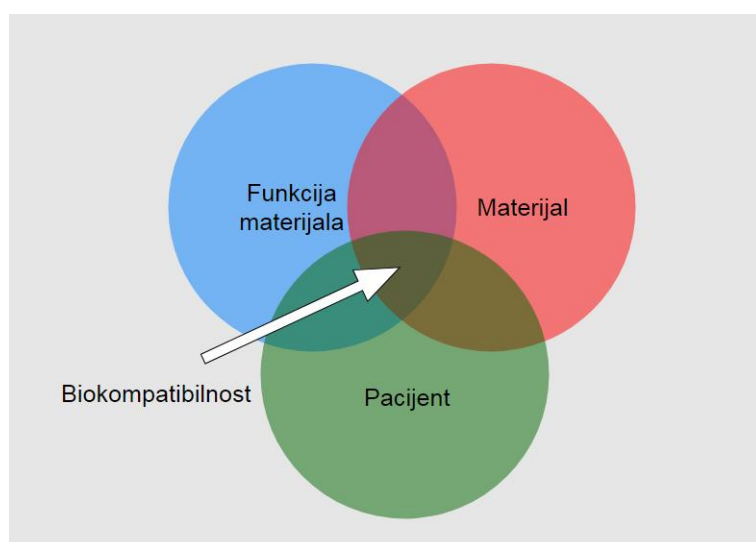
Slika 1. Umjetni kuk napravljen od Co-Cr-Mo legure [3]

Kako bi materijal bio primjenjiv mora zadovoljiti slijedeća svojstva koja se mogu podijeliti u tri skupine [4]:

1. Biokompatibilnost
2. Mehanička svojstva: čvrstoća, žilavost, modul elastičnosti, dinamička izdržljivost, duktilnost itd.
3. Svojstva površine: otpornost trošenju i koroziji

## 2.1. Biokompatibilnost

Biokompatibilnost se može definirati kao svojstvo materijala da obavlja određenu funkciju nakon njegove primjene u organizmu bez negativne reakcije tkiva domaćina [5]. To znači da materijal odnosno bilo koji produkti koji iz njega potječu ne uzrokuju smrt stanica, kroničnu upalu ili sličan poremećaj funkcionalnosti stanica i staničnog tkiva (Slika 2). Implantati ne samo da moraju biti biološki sigurni i stabilni u smislu citotoksičnosti i gradacije, već moraju biti prilagođeni oblikom, unutarnjom strukturom i konstrukcijom karakteristikama tkiva koje zamjenjuju [6] .



**Slika 2. Biokompatibilnost postoji samo u slučaju harmoničnog odnosa tkiva domaćina, materijala i funkcije koje on u njemu obavlja [7]**

Važnu ulogu predstavlja i biokompatibilnost površina koje su direktno izložene živom organizmu te ih je stoga potrebno prilagoditi u smislu njihovih bioloških, kemijskih, fizičkih i morfoloških karakteristika. Svrha modifikacije površine implantata nije da se samo izbjegnu negativni utjecaji ugrađenog materijala na okolno tkivo, nego da se čak i pospješi međudjelovanje između materijala i živuće tvari [8]. Tablica 1 prikazuje moguće interakcije implantata sa tkivom.



**Tablica 1. Moguće interakcije implantata sa tkivom [6,9]**

Nekompatibilnost	Otpuštanje tvari u toksičnim koncentracijama koje dovode do neharmonijskog međudjelovanja sa živućim organizmom što može rezultirati odbacivanjem implantata
Biotolerantan	Otpuštanje tvari, ali u netoksičnim koncentracijama
Bioinertan	Ne dolazi do otpuštanja otrovnih tvari u organizam
Bioaktivan	Pozitivna interakcija sa tkivom koja dovodi do čvrste prionjivosti i međusobnog povezivanja uzduž površine implantata i tkiva

## 2.2. Mehanička svojstva

Implantat u tijelu mora podnositi određena opterećenja zbog čega je potrebno da materijal koji se ugrađuje ima svojstva koja mogu zadovoljit određene zahtjeve ovisno o mjestu gdje se ugrađuje. Visoke vrijednosti granice tečenja i vlačne čvrstoće osiguravaju da ne dođe do loma materijala. Visoka dinamička izdržljivost također je važna u slučaju kada je implantat ugrađen na mjesto gdje je veliko djelovanje cikličkog opterećenja kao što je to slučaj kod kukova ili koljenog zgloba. Modul elastičnosti je važno svojstvo te on mora biti što sličniji dijelu tijela koji zamjenjuje implantat kako bi opterećenje bilo što ujednačenije raspodijeljeno. Duktilnost je važno svojstvo pri oblikovanju implantata i kod biomaterijala za uporabu u stomatologiji.

Lijevane Co-Cr-Mo legure (ASTM F-75), komercijalno poznate pod nazivima *Vitalium* i *Haynes21*, vrlo su važne za izradu implantata. Visoki udio ugljika čini legure vrlo otporne na trošenje uglavnom zbog  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$  i  $M_6C$  karbida (pri čemu M predstavlja kobalt, krom i molibden) koji se izlučuju tijekom solidifikacije [10]. Glavni nedostatak lijevane Co-Cr-Mo legure su njezina relativno niska mehanička svojstva u smislu granice tečenja i duktilnosti.

Kovane Co-Cr-Mo legure također su važan materijal za implantate, a uključuju niskougljične (ASTM F-799) i visokougljične (ASTM F-1537). Niskougljične legure relativno su dobro oblikovljive toplim kovanjem pošto sadrže manji broj i sitnije karbide u usporedbi sa visokougljičnim legurama. Vruće kovane legure imaju poželjna mehanička svojstva, a vlačna čvrstoća, granica tečenja i dinamička izdržljivost znatno su, pa čak i dvostruko, povećane u odnosu na lijevane legure [11]. Međutim, u usporedbi sa visokougljičnim lijevanim legurama niskougljične kovane legure pokazuju znatno manju otpornost na trošenje [10].

Postupak za kovane visokouglične mnogo je kompliciraniji te zahtijeva dobru kontrolu procesa kovanja i popuštanja. Nakon svih procesa leguri je smanjena veličina zrna, povećana čvrstoća te su usitnjeni veći karbidi nastali tijekom solidifikacije. Mehanizmi očvršnuća Co-Cr-Mo legura uključuju stvaranje kristala mješanaca, stvaranje precipitata i dispergiranih čestica te oblikovanje deformiranjem. Sitnozrnate lijevane kobaltove legure imaju granicu tečenja od 550MPa, vlačnu čvrstoću od 860MPa te dinamičku izdržljivost do 450MPa. Međutim, kovane kobaltove legure imaju puno veću vlačnu čvrstoću (1330-1450MPa), granicu tečenja (960-1000MPa) i dinamičku izdržljivost (690-930MPa) [10]. Tablica 2 prikazuje mehanička svojstva kobaltovih legura za izradu implantata.

**Tablica 2. Mehanička svojstva kobaltovih legura [10]**

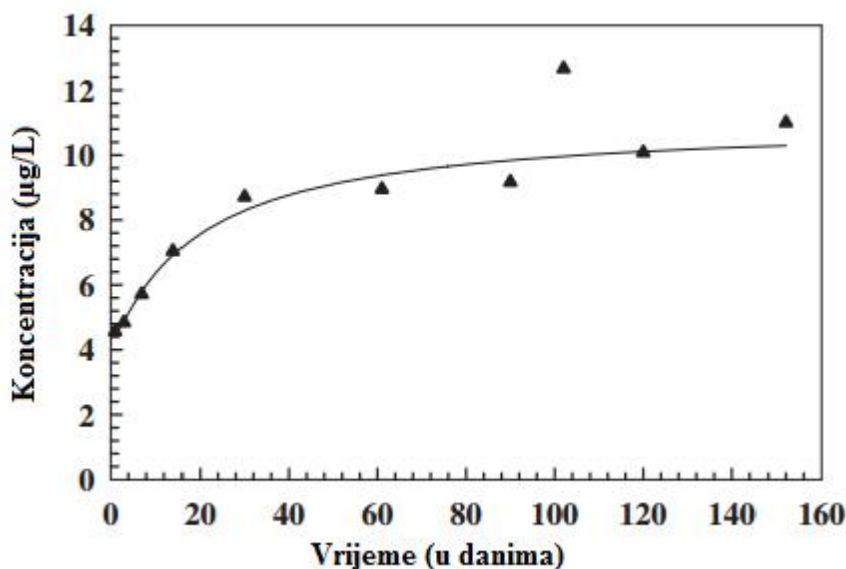
$E \cdot 10^3$ [N/mm <sup>2</sup> ]	$R_e$ [N/mm <sup>2</sup> ]	$R_m$ [N/mm <sup>2</sup> ]	$R_d$ [N/mm <sup>2</sup> ]	$\epsilon$ [mm/mm]
220-230	550-1000	860-1450	450-930	5-30

Pri čemu je:

- $E$ , N/mm<sup>2</sup> - Youngov modul elastičnosti
- $R_e$ , N/mm<sup>2</sup> - granica tečenja
- $R_m$ , N/mm<sup>2</sup> - vlačna čvrstoća
- $R_d$ , N/mm<sup>2</sup> - dinamička izdržljivost
- $\epsilon$ , mm/mm –istezljivost

### 2.3. Korozijska postojanost i otpornost na trošenje

Kobaltove legure za primjenu u ljudskom tijelu moraju imati vrlo visoku korozijsku postojanost te otpornost trošenju kako ne bi došlo do ispuštanja iona i čestica u okolno tkivo i samim time alergijskih reakcija i/ili odbacivanja implantata. Na slici 3 prikazano je otapanje atoma kobalta u fiziološkoj otopini kemijskog sastava sličnog krvnoj plazmi (142 mM Na<sup>+</sup>, 5 mM K<sup>+</sup>, 1,5 mM Mg<sup>2+</sup>, 147,8 mM Cl<sup>-</sup>, 2,5 mM Ca<sup>2+</sup>) tijekom 150 dana [12].



Slika 3. Otapanje kobalta u fiziološkoj otopini u ovisnosti o vremenu [12]

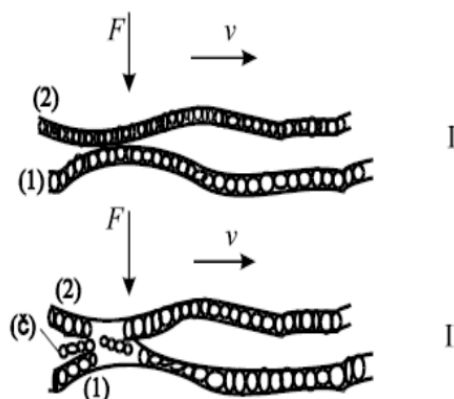
Jedan od načina na koji se može spriječiti odnosno smanjiti ispuštanje metalnih iona s površine implantata je prevlačenje prevlakama kao što su TiN ili TiC. Ove prevlake imaju vrlo dobru otpornost na trošenje te veliku kemijsku inertnost zbog čega vrlo dobro štite materijal implantata od mehaničkog trošenja i korozijskog djelovanja okoline u kojoj se nalaze.

U radu [12] ispitivana je otpornost na elektrokemijsku koroziju biomedicinskih legura prevučenih prevlakom PVD TiN. Utvrđeno je da prevlaka TiN može biti efektivna prepreka otpuštanju za organizam potencijalno opasnih iona kao što su to ioni kobalta.

Visoka otpornost koroziji kobaltovih legura veže se uz stvaranje vrlo tankog pasivnog oksidnog sloja na površini koji se po sastavu uglavnom sastoji od  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oksida uz mali udio kobaltovih i molibdenovih oksida. Takav pasivni film može stvoriti prepreku između korozivnog okoliša i materijala te na taj način zaštititi implantat od daljnjeg korozijskog otapanja. Međutim, mjesta gdje implantat ima funkciju zgloba mogu se promatrati kao tribokorozijski sustavi, odnosno mjesta na kojima dolazi do istovremenog mehaničkog opterećenja, trošenja i korozijskog djelovanja. Takav sustav ubrzava trošenje površinskog sloja, ispuštanje iona i čestica u okolno tkivo i istovremeno smanjuje biokompatibilnost i

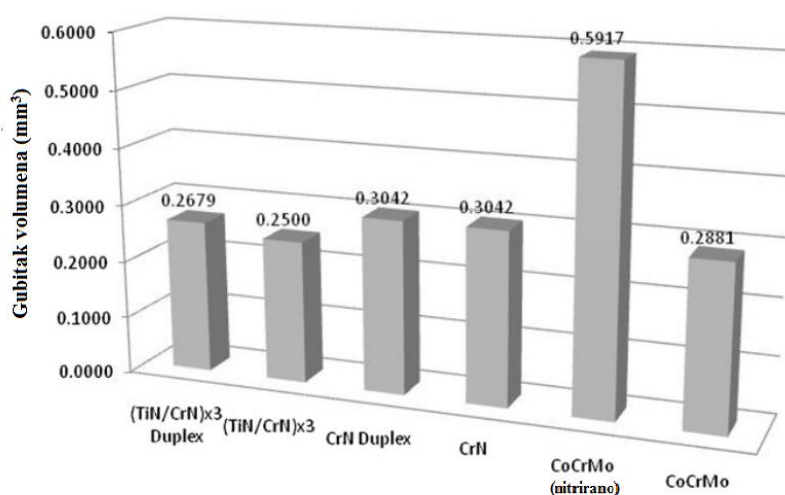
osnovnog materijala [14]. Slika 4 pokazuje mehanizam tribokemijskog trošenja sastavljen od faze:

- I. Stvaranje (ili obnavljanje) sloja produkta korozije.
- II. Mjestimično razaranje sloja produkata korozije.



**Slika 4. Mehanizam tribokemijskog trošenja [15]**

U radu [14] ispitano je trošenje nekoliko PACVD prevlaka na leguri Co-Cr-Mo. Utvrđeno je da prevlačenjem legure ne dolazi do znatne promjene otpornosti na trošenje (Slika 5). Međutim, primjenom prevlaka smanjuje se otpuštanje iona metala što za posljedicu ima bolju korozijsku postojanost osnovnog materijala.

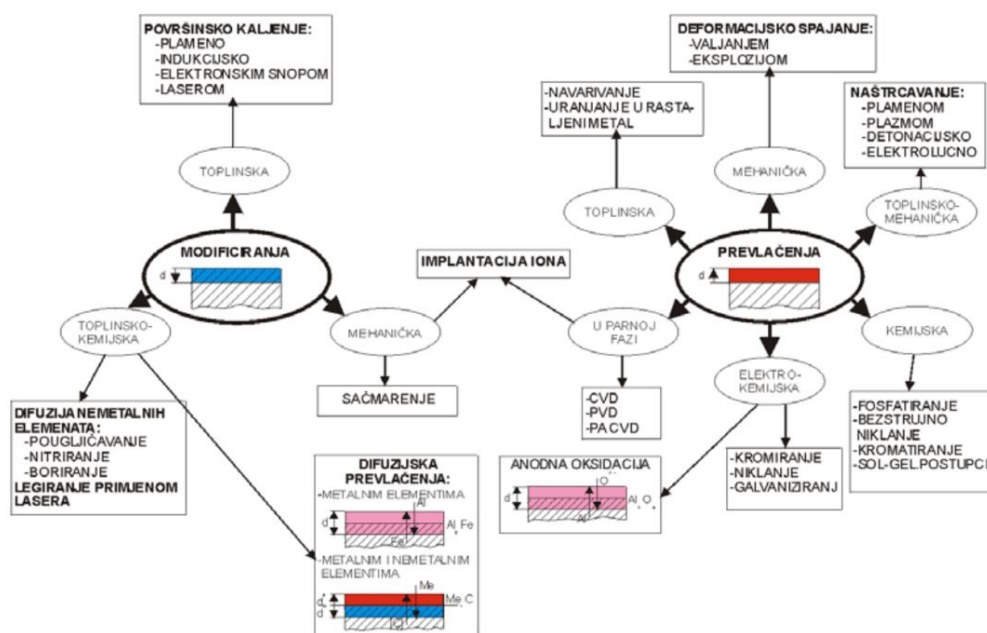


**Slika 5. Volumno trošenje prevučene i neprevučene Co-Cr-Mo legure nakon ispitivanja „ball-on-disk“ [14]**

### 3. INŽENJERSTVO POVRŠINA U MEDICINI

Inženjerstvo površina je znanstveno-tehnička disciplina koja se bavi proizvodnjom, ispitivanjem i primjenom površinskih slojeva. Različitim tradicionalnim i inovativnim površinskim postupcima postiže se sustav površinski sloj/osnovni materijal sa svojstvima koja garantiraju potrebne eksploatacijske performanse uz prihvatljive proizvodne troškove [16].

Dva osnovna pristupa pomoću kojih možemo mijenjati svojstva površina su prevlačenje površina i modifikacija površina. Kod postupka modificiranja sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti materijala, dok se kod prevlačenja površinski sloj stvara na polaznoj površini materijala [17]. Slika 6 prikazuje pregled postupaka površinske obrade materijala.



Slika 6. Pregled postupaka površinske obrade materijala [17]

Korištenjem prevlaka moguće je zadovoljiti sve zahtjeve koji se postavljaju kako bi neki materijal bio prikladan za uporabu. Zbog visoke tvrdoće i malog faktora trenja prevlake omogućuju smanjenje trošenja implantata čime mu produžuju životni vijek. Smanjenjem trošenja smanjuje se i količina iona i čestica koji se otpuštaju u organizam te samim time i mogućnost da dođe do negativnih posljedica za organizam kao što su upale i odbacivanje implantata.

Važan zahtjev na prevlake je da one moraju dobro prianjati na površini implantata odnosno moraju imati dobru adheziju na osnovni materijal jer bi u suprotnom zbog delaminacije prevlake moglo doći do smanjenja učinkovitosti implantata i/ili njegovog ranijeg propadanja.

Da bi implantat mogao biti uporabljiv njegova površina mora biti u mogućnosti da se integrira s površinom kosti i ostalih tkiva jer u suprotnom dolazi do formiranja fibroznog tkiva između kosti i implantata te rasklimavanja istog. Kemijski sastav površine, površinska hrapavost i topografija površine igraju glavnu ulogu u određivanju uspješnosti integracije implantata [18].

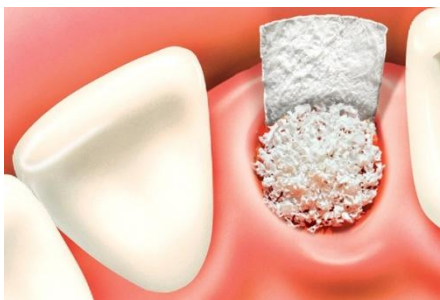
### 3.1. Vrste biomedicinskih prevlaka

Od niza biomedicinskih prevlaka svojim svojstvima ističu se polimerne prevlake polivinilpirolidona (PVP), hidroksiapatita, tantala, grafitu sličnog ugljika (GLC), dijamantu sličnog ugljika (DLC) i titan nitrda (TiN)

**PVP**(polivinilpirolidon ) prevlake iskazuju brojna, za medicinsku primjenu, povoljna svojstva kao što su visoka kemijska i toplinska otpornost, topljivost u vodi te jedinstvena svojstva vezivanja i formiranja filmova. Zahvaljujući biokompatibilnosti, netoksičnosti te kapacitetu stvaranja interpolimernih kompleksa, PVP je uobičajeno korišten materijal za medicinske i nemedicinske svrhe [19]. Iako je PVP biostabilna prevlaka, nije prigodna za dugotrajne primjene zbog postupne zamjene adsorbiranog albumina s čvršćim vezujućim vrstama. PVP prevlake se proizvode postupkom svjetlosno pokrenutog poprečnog povezivanja kao i nekim toplinskim postupcima [20].

**Hidroksiapatit**( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) je kalcijev ortofosfat i temeljni je sastojak anorganske građe koštanog tkiva i tvrdih zubnih tkiva (Slika 7). Svoju primjenu je pronašao u medicini jer omogućuje obnavljanje kosti na spoju sa protezom ili nekom drugom umjetnom nadopunom i time podržava bolje fiksiranje proteze. Hidroksiapatit se u medicini primjenjuje u obliku praha, malih neopterećenih implantata, na primjer u srednjem uhu i u kombinaciji s metalnim pojačalima u stomatologiji. Dvije najvažnije primjene su kao prevlake ili namjerno porozni implantati gdje uraštena kost služi kao ojačalo. Prevlačenje biološki neaktivnog metala sa biološki aktivnim hidroksiapatitom smatra se jednim od najuspješnijih kombinacija u ortopediji. Ovakva prevlaka ima biološke prednosti poput bržeg sraščivanja kosti ili okolnog tkiva i proteze uz nemjerljivo bolje fiksiranje proteze i kosti, istovremeno smanjujući

mogućnost otpuštanja potencijalno opasnih metalnih iona u ljudski organizam. Uobičajeni postupak dobivanja hidroksiapatitnih prevlaka je naštrecavanje plazmom jer se ovaj postupak pokazao daleko najuspješnijim. Uz to moguće je dobiti i porozne i neporozne prevlake. Sam postupak se sastoji od nanošenja HAP praha velikom brzinom na površinu implantata čime se stvara izrazito prionjiv sloj visoke gustoće [21,22] .



**Slika 7. Hidroksiapatit za primjenu u dentalnoj medicini [23]**

**Tantal** je izvršno biokompatibilan materijal koji posjeduje izvršnu otpornost koroziji i samim time manje otpušta ione u okolno tkivo. Vrlo je pogodan za prevlačenje površina implantata korištenih za izradu zglobova koljena i kukova pri čemu materijal implantata može biti nehrđajući čelik, keramika te titanove legure ili kobaltove legure. Prevlake od tantala debljine manje od  $1\mu\text{m}$  pokazale su se pogodne za uporabu na zglobnim mjestima implantata zbog dobre otpornosti na trošenje. Tantal je novi metalni biomaterijal koji se iskazao kao bioaktivan zbog čega se može biološki vezat za kost [24]. Nedavna istraživanja su pokazala da tantal izvršno prijanja na stanice što se može pripisati svojstvu vlaženja njegove strukture. Površina tantala ima niže kontaktne kutove i višu energiju površine te je stoga moguće postizanje bolje interakcije između materijala i stanice [25].

**GLC**(grafitu sličan ugljik) je novorazvijena amorfnja prevlaka od ugljika i kroma sa heksagonalnom rešetkom koja ne sadrži vodik. GLC prevlake se već neko vrijeme ispituju za primjenu kao zglobovi umjetnih kukova te su se iskazale kao uporabljive zbog biokompatibilnosti koju posjeduju. Smatra se da neprevučeni zglobovi kukova imaju životni vijek od 10 godina dok se za zglobove koji su prevučeni GLC prevlakom u debljini od  $2,5\mu\text{m}$  procjenjuje kako bi im životni vijek mogao biti do čak 50 godina. Uzimajući u obzir

izvrsna svojstva koja GLC prevlake posjeduju smatra se da se mogu primijeniti kod umjetnih koljena, kukova i ostalih zglobova [24,26].

**DLC** (dijamantu sličan ugljik) je prevlaka na temelju ugljika koja se sastoji od dijamantnih (sp<sup>3</sup>) i grafitnih (sp<sup>2</sup>) veza. Zbog visokog omjera između dijamantnih i grafitnih veza prevlaka pokazuje svojstva koja nalikuju onima od dijamanta. DLC prevlake moguće je dobiti PVD (fizikalno taloženje iz parne faze) i CVD postupcima (kemijsko taloženje iz parne faze) pri čemu se mogu koristiti razni kruti i plinoviti izvori za dobivanje ugljika. Sve je veća pažnja koja se posvećuje DLC prevlakama zbog izvrsnih svojstava dijamantu slične strukture od kojih su najvažnija visoka tvrdoća i žilavost [24]. DLC prevlake su se iskazale kao izrazito biokompatibilne, a dvostruke veze u ugljiku reagiraju sa kisikom te uklanjaju superoksidne radikale koji prouzrokuju oštećenje tkiva [28,29]. Slika 8 prikazuje vijak za pričvršćivanje implantata prevučen DLC prevlakom.



**Slika 8. Vijak za pričvršćivanje implantata prevučen DLC prevlakom**  
[27]

Međutim, istraživanja su pokazala da implantati prevučeni DLC prevlakama oko 8,5 godina nakon ugradnje pokazuju znakove koji upućuju na to da implantat više nije uporabljiv. Razlog tome je slaba adhezivnost koju prevlaka ima na osnovni materijal zbog čega je došlo do delaminacije i samim time povećanja trošenja i otkazivanja implantata. Istraživanja za poboljšanje adhezivnosti su već u tijeku zahvaljujući mogućnosti da se površina DLC prevlake može modificirati pomoću promjene sastava čime se dobivaju poboljšana svojstva te samim time povećana buduća mogućnost korištenja prevlake u medicinske svrhe.

**TiN**(titan nitrid) je uveden kao keramička prevlaka za implantate kuka i koljena 1980-ih godina [30]. TiN (Slika 9) je keramička prevlaka koja ima svojstva kao što su visoka tvrdoća (2500 HV 0,01), visoku temperaturu raspadanja (2949°C), supervodljivost te zlatno-žuta boja.



TiN je moguće pripremiti direktnom reakcijom praha od titanija ili titanijeva hidroksida s dušikom pri temperaturi od 1200 °C. Uporabom implantacije dušikovih iona, fizikalnog prevlačenja iz parne faze (PVD), laserskog nanošenja i plazmatskog nitriranja, prevlake od TiN mogu se nanijeti na površinu osnovnog materijala [31].



**Slika 9. Zglob implantata za kuk prevučen TiN prevlakom [32]**

TiN većinom se koristi većinom ko prevlaka za poboljšanje svojstava materijala na koji se nanosi. TiN pokazuje dobru toleranciju na krv, bez mogućnosti pojave hemolize zbog čega se koristi u kardiologiji za pomoćne vertikalne uređaje koji se primjenjuju za pacijente s teškim srčanim poteškoćama [33]. U zadnje vrijeme se istražuje mogućnost primjene TiN prevlake u neurologiji za razvoj kronično implantiranih uređaja za liječenje ozljeda leđne moždine [34]. TiN pronalazi uporabu i u dentalnoj medicini zbog izvrsnih bioloških svojstava koja posjeduje kao što je smanjeno otpuštanje Co-Cr-Mo iona, a privlačan je i zbog estetske zlatno-žute boje [35,36].

U istraživanju [37] provedena su ispitivanja utjecaja površinske hrapavosti i debljine prevlake TiN na njenu adhezivnost na podlozi od čelika. Istraživanje je pokazalo da povećanjem hrapavosti podloge adhezivnost prevlake snižava, što ukazuje na važnost dobre pripreme površine prije samog prevlačenja.

Uspoređivanjem tri različite debljine prevlake (1,5  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  i 5  $\mu\text{m}$ ) došlo se do zaključka da je najpovoljnija debljina prevlake, u smislu najveće adhezivnosti, oko 3  $\mu\text{m}$  što može ukazivati na postojanje određene optimalne debljine prevlake za određenu podlogu.

## 4. METODE KARAKTERIZACIJE POVRŠINA I PREVLAKA

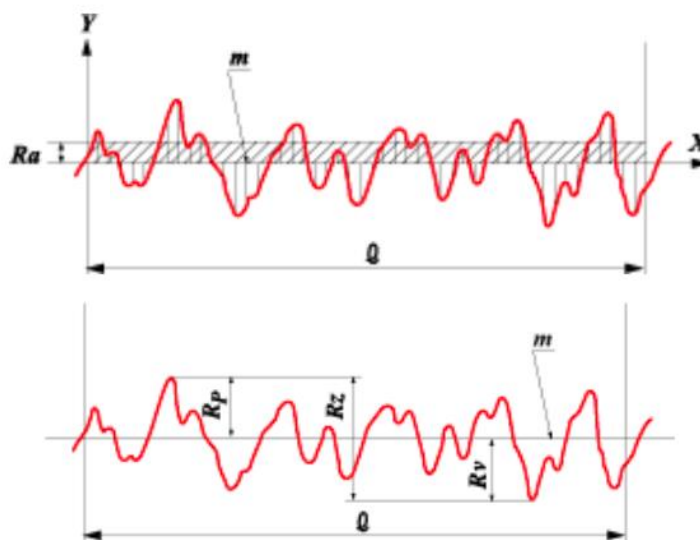
Karakterizacijom prevlake nanese na osnovni materijal dobiva se uvid u njena svojstva koja nam govore o tome koliko uspješno se pojedina prevlaka može primijeniti.

### 4.1. Hrapavost i topografija površine

Površinska hrapavost je sveukupnost mikrogeometrijskih nepravilnosti na površini predmeta (koje su mnogo puta manje od površine cijelog predmeta), a prouzrokovane su postupkom obrade ili nekim drugim utjecajima. Hrapavost površine najčešće se izražava preko amplitudnih parametara koji opisuju varijacije po visini profila i koji se najčešće koriste u industrijskoj praksi. Uobičajeno korišteni parametri hrapavosti jesu slijedeći[38]:

- Srednja linija profila,  $m$  – linija koja sječe profil  $p$  tako da je, u granicama referentne duljine  $l$ , zbroj kvadrata udaljenosti  $y$  svih točaka profila od srednje linije jednak minimumu
- Srednje aritmetičko odstupanje profila,  $R_a$  – srednja aritmetička vrijednost apsolutnih vrijednosti profila  $y$  u granicama referentne duljine  $l$
- Prosječna visina neravnina,  $R_z$  (mjerena u deset točaka) – srednja vrijednost apsolutnih vrijednosti visine 5 najviših izbočina i dubine 5 najdubljih udubina u granicama referentne duljine  $l$
- Srednje kvadratno odstupanje profila,  $R_q$  – srednja kvadratna vrijednost profila  $p$  u granicama referentne duljine  $l$ ,
- Najveća visina profila,  $R_y$ , ( $R_{max}$ ) – razmak između dvaju pravaca, paralelnih sa srednjom linijom profila "m, odnosno razlika između najviše i najniže točke profila "p" unutar referentne duljine.
- Najveća visina izbočine profila,  $R_p$
- Najveća dubina izbočine profila,  $R_m$

Sve pojave se analiziraju u pravokutnom koordinatnom sustavu u kojem su osi  $x$  i  $y$  smještene u promatranu realnu površinu, a os  $z$  je usmjerena na susjedni medij. Os  $x$  pritom je orijentirana u smjeru profila hrapavosti (Slika 10).



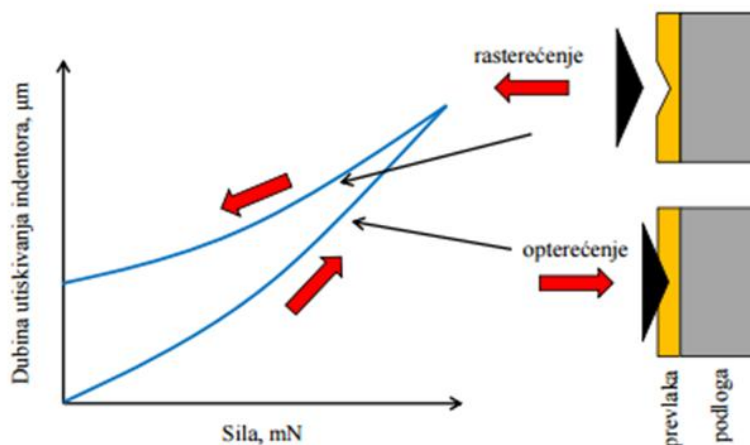
Slika 10. Shematski prikaz parametara hrapavosti [38]

#### 4.2. Ispitivanje nanotvrdoće

Kod ispitivanja tvrdoće tankih slojeva i prevlaka njihova debljina mora biti dovoljno velika kako bi se izbjegao utjecaj podloge na rezultat mjerenja. Preporučljivo je da dubina utiskivanja bude približno jednaka jednoj desetini debljine prevlake, odnosno ispitivanog sloja. U protivnom, kod prevelikog opterećenja elastična i plastična deformacija otiska prodrijeti će u podlogu te će ispitana tvrdoća biti manja od stvarne tvrdoće. Na ispitivanje tvrdoće i izbor opterećenja značajno utječe i površinska hrapavost prevlake. Kod manjih opterećenja u slučaju grubljih površina, ako indenter dođe u kontakt sa brijegom, nejednolik kontakt između površine i indentora povećava lokalna naprezanja na mjestima kontakta što rezultira većom deformacijom materijala i posljedično prikazom manje tvrdoće. Tijekom kontakta indentora s udubinom, javlja se suprotni fenomen i postignuti iznos tvrdoće je precijenjen [39].

Primijenjeno opterećenje ovisi o materijalu koji se ispituje te je ispitivanje tvrdoće podijeljeno u tri kategorije prema dubini prodiranja indentora: nanotvrdoća – 0,001–1  $\mu\text{m}$ ; mikrotvrdoća - 1–50  $\mu\text{m}$ ; makrotvrdoća - 50–1000  $\mu\text{m}$ . Kod ispitivanja mikrotvrdoće i nanotvrdoće tvrdih prevlaka prema ISO 14577 iznos tvrdoće određuje se iz krivulje ovisnosti dubine utiskivanja  $h$  i sile utiskivanja  $F$  koja se dobiva snimanjem vrijednosti sile  $F$  i dubine prodiranja  $h$  kao funkcije vremena tijekom utiskivanja (Slika 11). Tijekom opterećenja dio

krivulje koji nastaje predstavlja elastična i plastična svojstva materijala/prevlake. Ukoliko se pojavi plastična deformacija, tijekom rasterećenja dolazi do drugačije krivulje, što predstavlja elastični povrat materijala/prevlake i krajnja dubina nakon rasterećenje različita je od nule [39].



Slika 11. Način mjerenja tvrdoće tankih tvrdih prevlaka [39]

### 4.3. Adhezivnost prevlake

Možda i najvažnije svojstvo prevlake za uporabu u medicini je prionjivost prevlake jer da bi se dobra svojstva prevlake prenijela na površinu implantata potrebno je da se stvori čvrsta veza između prevlake i osnovnog materijala. U slučaju da prionjivost nije dovoljno dobra može doći do delaminacije te povećanog trošenja i korozije implantata što dovodi do skraćenja životnog vijeka implantata kao i mogućih nepoželjnih upalnih procesa u tijelu.

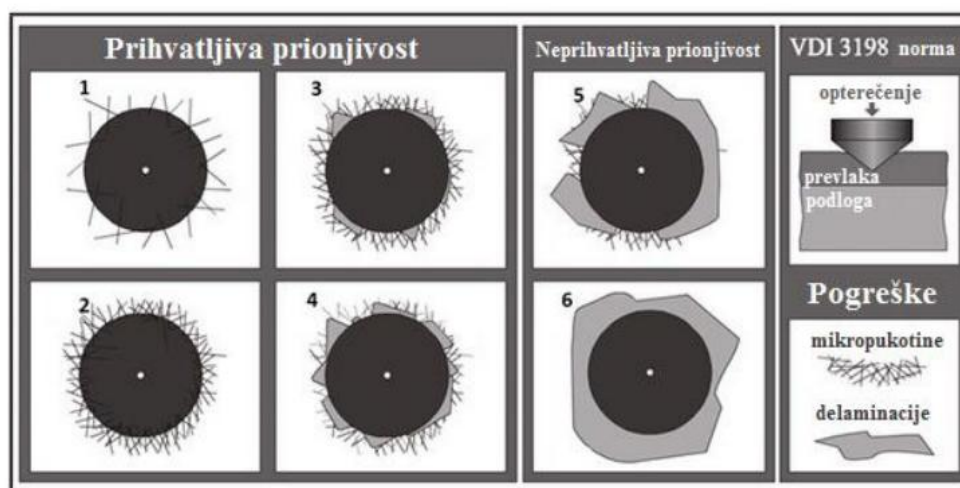
Ukratko se adhezivnost može definirati kao stanje u kojem se dvije površine, međusobno različitih materijala, drže zajedno zbog djelovanja kemijskih ili mehaničkih veza. Osnovni oblici adhezijske veze između prevlake i podloge su [40]:

- **fundamentalna veza** - suma svih molekularnih i atomskih veza između prevlake i osnovnog materijala na njihovoj dodirnoj površini
- **termodinamička adhezijska veza** - promjena u slobodnoj energiji pri formiranju ili raskidanju spoja prevlaka/podloga
- **praktična adhezijska veza** - sila koja je potrebna za odstranjivanje prevlake s podloge, bez obzira na početak loma – mjeri se eksperimentalnim postupcima

Jedna od metoda ispitivanja adhezivnosti prevlake je Rockwellova metoda utiskivanja indentora prema VDI3198. Uobičajena metoda mjerenja tvrdoće prema Rockwell-u (HRC) koristi se za jednostavnu procjenu adhezivnosti prevlaka zbog svoje brzine i jednostavnosti mjerenja. Metoda HRC se temelji na utiskivanju dijamantnog indentora u obliku stošca sa vršnim kutom  $120^\circ$  i radijusa zaobljena 0,2 mm opterećenjem od 1471 N u površinu uzorka. Prodiranje indentora uzrokuje velike plastične deformacije osnovnog materijala te lomi i prevlaku. Zbog velikih vlačnih naprezanja na rubu otiska dolazi do pucanja i/ili ljuštenja prevlake u slučaju slabe prionjivosti. Prionjivost prevlake određuje se prema teksturi i količini oštećenja prevlake koja su se pojavila oko otiska [39].

Adhezivnost prevlake podijeljena je u šest razreda (Slika 12) prema teksturi oštećenja oko ruba otiska [41]:

- HF1 – mali broj pukotina,
- HF2 – veći broj pukotina, bez ljuštenja,
- HF3 – pukotine uz slabo ljuštenje,
- HF4 – pukotine uz djelomično ljuštenje,
- HF5 – pukotine uz prevladavajuće ljuštenje,
- HF6 – potpuno ljuštenje prevlake.



Slika 12. Ocjenjivanje prionjivosti prema VDI3198 [42]

#### 4.4. Ispitivanje debljine prevlake

Debljina prevlake od velike je važnosti za svojstva prevlake. Jedna od metoda ispitivanja debljine prevlake je metoda utiskivanja kuglice (eng. ballcrater) ili kalotestom prema normi ISO EN1071. Kuglica od kaljenog čelika, propisanih dimenzija, utiskuje se određenom silom u površinu ispitnog uzorka sa prevlakom. U ovom slučaju sila je određena masom (promjerom) kuglice. Položaj kuglice u odnosu na uzorak i kontaktno opterećenje su konstantni. Kuglica rotira zadanom brzinom i uz prisustvo abraziva (dijamantna pasta) prodire u prevlaku i osnovni materijal. Cilj metode je stvaranje kratera u obliku kalote na uzorku te se postupak provodi dok kuglica ne probije prevlaku. Optičkom mjernom opremom vrši se mjerenje otiska (Slika 13). Preciznost postupka ovisi o hrapavosti površine, kontrastu slojeva i optičkoj opremi za mjerenje otiska (kalote) na površini uzorka. Debljina prevlake računa se prema izrazu:

$$E_d = \frac{X \times Y}{D} [\mu m] \quad (1)$$

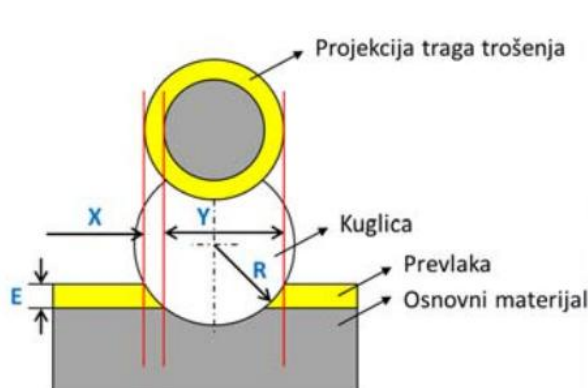
Pri čemu je:

$E_d$  – debljina prevlake

$X$  – debljina vanjskog prstena

$Y$  – udaljenost između vanjskog i unutarnjeg prstena

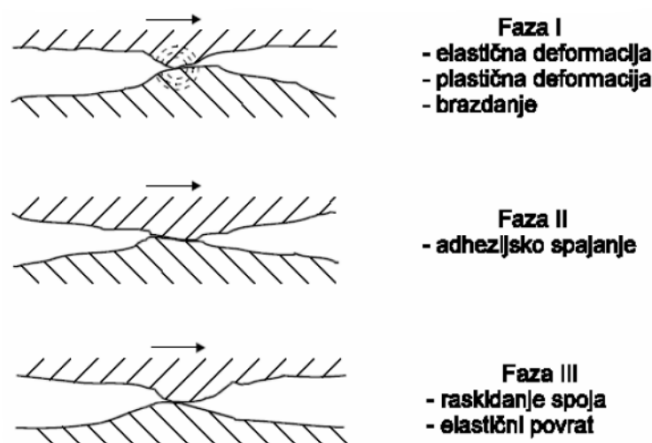
$D$  – promjer kuglice



Slika 13. Shematski prikaz ispitivanja debljine prevlake [39]

#### 4.5. Otpornost na adhezijsko trošenje

Adhezijsko trošenje (Slika 14) uzrokuju sile koje se javljaju kod trenja klizanja, koje mogu biti veličinom različite, od slabih sekundarnih do jakih primarnih. Ako su te sile jače od kohezijskih sila u materijalu, dolazi do trošenja. Adhezijsko trošenje je posljedica djelovanja međuatomskih/međumolekularnih sila u točkama dodira tijela i formiranje mikrozavara, koji se raskidaju pri uzajamnom gibanju tijela uz "preraspodjelu materijala". Adhezijska se trošenja mogu smanjiti izborom parova materijala otpornih na adhezijsko trošenje (tribološka kompatibilnost), obradom površinskih slojeva termokemijskim postupcima, kao i spriječiti razdvajanjem površina slojem fluida – maziva.

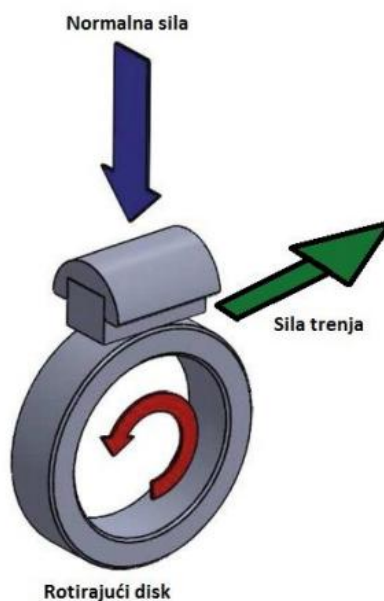


Slika 14. Jedinični događaj procesa adhezijskog trošenja  
[43]

Jedan od načina ispitivanja otpornosti materijala na adhezijsko trošenje je metoda „*Block on Ring*“ prema normi ASTM G77 (Slika 15). Pri ispitivanju uzorak opterećen zadanom silom stacionarno leži na rotirajućem prstenu koji rotira određenom brzinom. Prilikom ispitivanja dolazi do trošenja prstena i ispitnog uzorka, a ispitivanje završava kad se postigne zadano vrijeme ispitivanja odnosno zadani broj okretaja ispitnog prstena.

Ispitivanjem se dobiju podatci kao što su [44]:

- Gubitak mase ispitnog uzorka
- Širina traga trošenja
- Gubitak mase ispitnog prstena
- Sila trenja



Slika 15. Shematski prikaz ispitivanja metodom „Block on Ring“ [45]

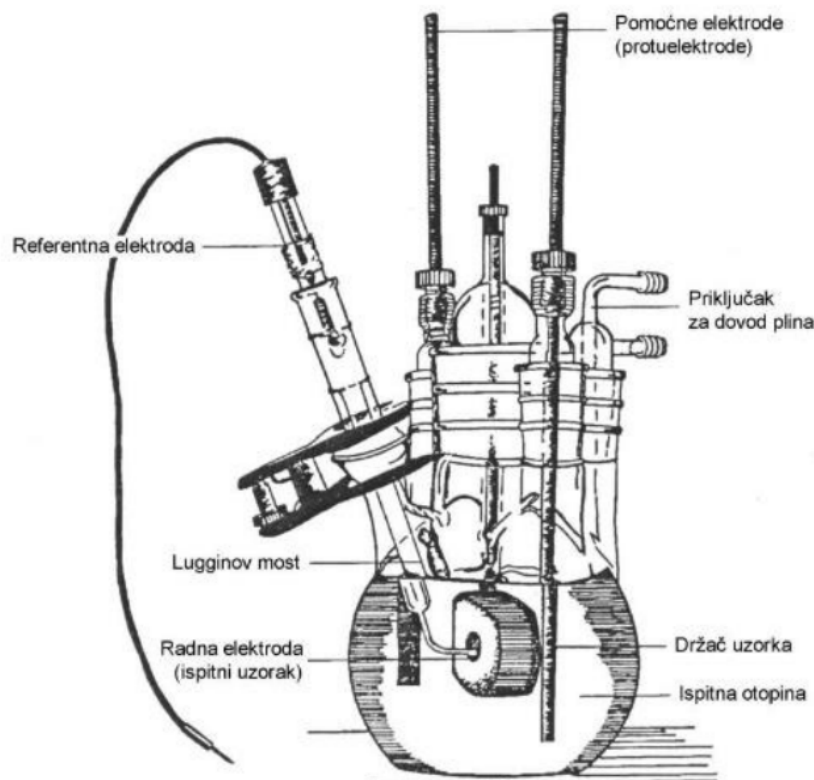
#### 4.6. Ispitivanje elektrokemijske korozije

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC- tehnike, *direct current technics*) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC-tehnike, *alternating current technics*).

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC-tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatička i galvanostatička polarizacija). Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja-napon. Na temelju anodnih i katodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju.



Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne (ispitivani metal), referentne (zasićena kalomel elektroda, Ag/AgCl, Cu/CuSO<sub>4</sub> ili dr.) i pomoćne elektrode (Pt, grafit ili dr.) [46]. Slika 16 prikazuje uobičajenu elektrokemijsku ćeliju za korozijska ispitivanja.



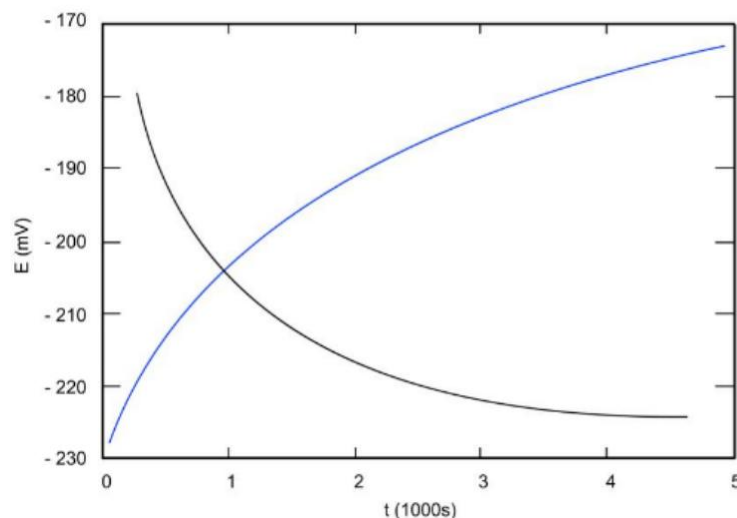
Slika 16. Elektrokemijska ćelija [47]

Elektrode se spajaju na potenciostat (elektronički uređaj s pomoću kojeg se kontrolira električni napon) ili galvanostat (uređaj za kontrolu toka električne struje). Ukoliko se potencijal programirano mijenja određenom brzinom tada je to potenciodinamička polarizacija. Na potenciostatičkoj polarizaciji se osniva više metoda za određivanje brzine korozije (Tafelova ekstrapolacija, određivanje polarizacijskog otpora i dr.) [46].

#### 4.6.1. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga, $E_{ok}$

Prije početka polarizacijskog mjerenja sustav se treba stabilizirati. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode prati se kao funkcija vremena. Na slici 19. je

prikazano kako mogu izgledati krivulje u dijagramu E-t te one ovise o vrsti materijala koji se ispituje.



**Slika 17. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$  [47]**

Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$  ili korozijskom potencijalu  $E_{kor}$ . Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera. Praćenjem promjena stacionarnoga potencijala otvorenog kruga u vremenu, dobiva se podatak o korozijskom ponašanju ispitivanoga materijala u tom mediju. Ako je  $E_{ok}$  pozitivne vrijednosti onda je elektroda stabilna što znači da je uzorak imun u ispitanoj vodenoj otopini. Ako je  $E_{ok}$  negativne vrijednosti, upućuje na nestabilnost odnosno na otapanje, tj. koroziju. Ako se uoči mijenjanje vrijednosti od negativne prema pozitivnoj, dolazi do spontane pasivacije [47].

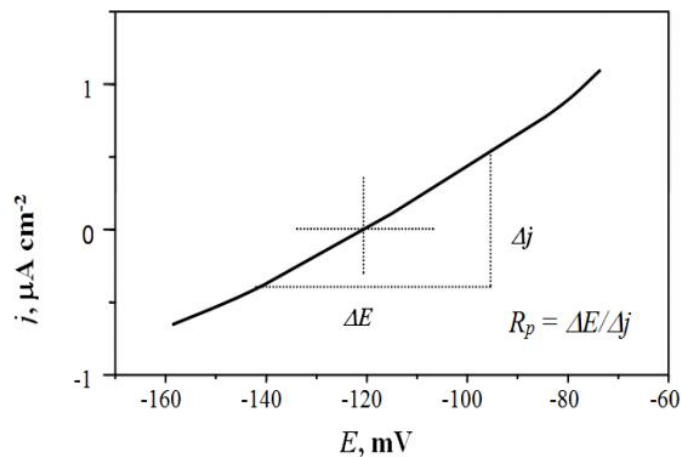
#### **4.6.2. Određivanje polarizacijskog otpora metodom linearne polarizacije**

Polarizacijski otpor (Slika 18) je mjera otpora metala prema koroziji i definiran je nagibom krivulje potencijal-struja u neposrednoj blizini korozijskog potencijala ( $E=E_{kor} \pm 15\text{mV}$ ). Prema F. Mansfeldu, odnos struje i potencijala u tom području je linearan (linearna polarizacija) [46]:. Vrijednost polarizacijskog otpora ( $R_p$ ) određuje se iz nagiba pravca prema jednadžbi(2).

$$R_p = \frac{S \Delta E}{\Delta I} \quad (2)$$

Gdje je:

- $R_p$ ,  $\text{k}\Omega\text{cm}^2$  – polarizacijski otpor
- $S$ ,  $\text{m}^2$  – površina radne elektrode
- $E$ ,  $\text{mV}$  – potencijal
- $I$ ,  $\text{A}$  – jakost struje



**Slika 18. Shematski prikaz određivanja polarizacijskog otpora [46]**

Veća vrijednost polarizacijskog otpora znači i veću otpornost materijala na medij u kojem se nalazi. M. Stern i A. L. Geary su postavili jednadžbu koja prikazuje odnos između polarizacijskog otpora ( $R_p$ ) i korozijske struje ( $i_{\text{corr}}$ ) što prikazuje jednadžba (3):

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a \cdot b_k}{2,303 \cdot (b_a + b_k) \cdot R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (3)$$

Gdje je:

$B$ - proporcionalna konstanta

$b_a$  – nagib anodnog Tafelovog pravca

$b_k$  – nagib katodnog Tafelovog pravca

#### 4.6.3. Ispitivanje cikličkom polarizacijom

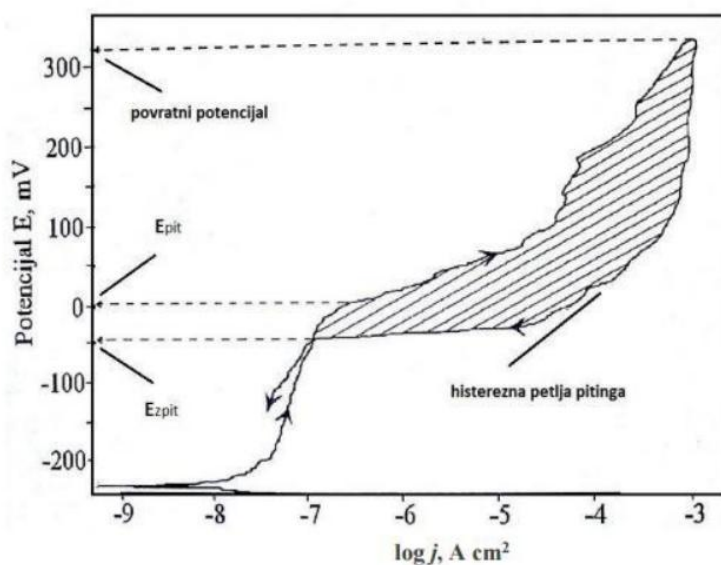
Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja korozije kojom se određuje tendencija prema nastanku pitinga (točkaste korozije) u ispitivanoj korozivnoj okolini. Ovom metodom se mogu i uspoređivati i efekti zaštite metala od korozije (npr. inhibitori). Eksperimentalno se metoda izvodi tako što se potencijal uzorka kontinuirano kreće u anodnom pravcu dok se ne postigne određena jačina struje između radne i pomoćne elektrode (obično,  $1 \text{ mA/cm}^2$ ), a zatim se prekidajući eksperiment, potencijal vraća u katodnom pravcu do kraja anodnog područja, što tada predstavlja područje kružnog kretanja potencijala. U dijagramu koji se dobiva kao rezultat eksperimenta, prikazuje se odnos potencijala elektrode i logaritma neto struje koja protječe između radne elektrode (uzorka) i pomoćne elektrode.

Izgled dijagrama je karakterističan i na njemu se potencijal pitinga  $E_{\text{pit}}$  (ukoliko do pojave pitinga dolazi), raspoznaje po naglom skoku vrijednosti struje, koja se zapaža u fazi kretanja potencijala u anodnom pravcu. Pri kretanju potencijala u katodnom pravcu, ukoliko je pojava pitinga evidentna, nastaje histerežno odstupanje vrijednosti struje u odnosu na anodni pravac, pri čemu se za iste vrijednosti potencijala, u povratnom smjeru javlja veća struja, što formira tzv. histereznju petlju. Potencijal pri kojem se histerezna petlja zatvara (mjesto ponovnog izjednačavanja struja, tj. presjeka katodnog i anodnog pravca), predstavlja potencijal repasivacije odnosno zaštitni potencijal za piting koroziju,  $E_{\text{zpit}}$ . Pri potencijalima negativnijim od potencijala repasivacije, metalni materijal neće podleći točkastoj koroziji u primijenjenoj sredini.

Izgled dijagrama cikličke polarizacije može biti različit u pogledu odnosa potencijala pitinga i potencijala repasivacije. Ukoliko su ova dva potencijala jednaka, tendencija ispitivanog uzorka u primijenjenom elektrolitu ka nastajanju piting korozije je mala. Ako je zaštitni potencijal ( $E_{\text{zpit}}$ ), pozitivniji od potencijala pitinga ( $E_{\text{pit}}$ ), tendencija pitingune postoji. U slučaju da zaštitni potencijal ima negativniju vrijednost od potencijala pitinga, u primijenjenom elektrolitu će doći do pojave točkaste korozije na ispitivanom uzorku. U ovom slučaju, grubo se može procijeniti da veće histerežno odstupanje na dijagramu cikličke polarizacije ukazuje veću sklonost točkastoj koroziji uzorka u konkretnom elektrolitu.

Dijagram cikličke polarizacije, pored procjene sklonosti točkastoj koroziji, može biti korišten i za procjenu sklonosti uzorka prema drugim vrstama lokalne korozije. Na primjer, poznato je da najveći broj metalnih materijala koji su skloni točkastoj koroziji, istu sklonost pokazuju i prema koroziji u procjepu. Pri potencijalima koji se nalaze između potencijala

pitinga i potencijala repasivacije, točkasta korozija i korozija u procjepu će se razvijati (ukoliko je počela), ali novi pitovi neće nastajati. Ovo je značajan zaključak koji ukazuje da metalni materijali skloni točkastoj koroziji moraju prije upotrebe u agresivnoj korozivnoj sredini biti pažljivo mehanički obrađene površine, tj. na njihovoj površini ne smije biti oštećenja, ogrebotina i rupica, jer bi ta mjesta bila potencijalne lokacije za razvitak točkaste korozije, odnosno korozije u procjepu. Slika 19 prikazuje izgled eksperimentalno određenog dijagrama cikličke polarizacije, za uzorak metala sklonog točkastoj koroziji [48].



Slika 19. Dijagram cikličke polarizacije [48]

#### 4.6.4. Elektrokemijska impendacijska spektroskopija (EIS)

Pri uporabi elektrokemijskih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji (DC-tehnika) koje se osnivaju na polarizaciji, dolazi do narušavanja sustava, što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njene okoline.

Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom ne dolazi do narušavanja sustava pa se metodi elektrokemijske impendacijske spektroskopije daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza. Metoda se osniva na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Budući da metoda ne uključuje linearnu

promjenu potencijala, moguća su mjerenja u otopinama male vodljivosti, a u kojima su primjenom DC-tehnika moguće ozbiljne pogreške pri kontroli potencijala [46].

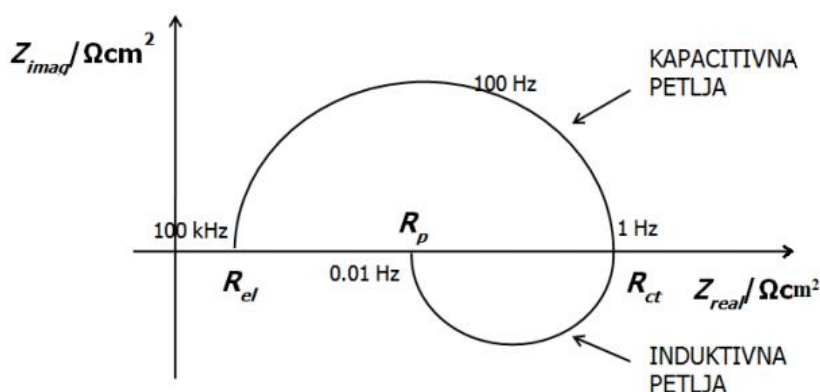
EIS je moćno sredstvo u studiranju korozije, poluvodiča, baterija, elektrodpozicija i elektroorganskih sinteza. Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja frekvencija različita od nule (0,01 Hz – 100kHz), pa je analogna jednadžba:

$$E = I \cdot Z \quad (4)$$

gdje je  $Z$  Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Elektrokemijska ćelija se može prikazati električnim modelom. Elektrokemijska reakcija koja se odvija na elektrodnoj površini analogna je električnom krugu koji se sastoji od otpora i kondenzatora. Nakon završenog eksperimenta dobiveni podatci se mogu prikazati pomoću Nyquistovih i Bodeovih dijagrama.

Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije  $Z_{\text{imag}}$  u odnosu na realnu komponentu  $Z_{\text{real}}$  za svaku pobudnu frekvenciju. Slika 20 prikazuje Nyquistov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav. Dijagram se sastoji od kapacitivne i induktivne petlje.

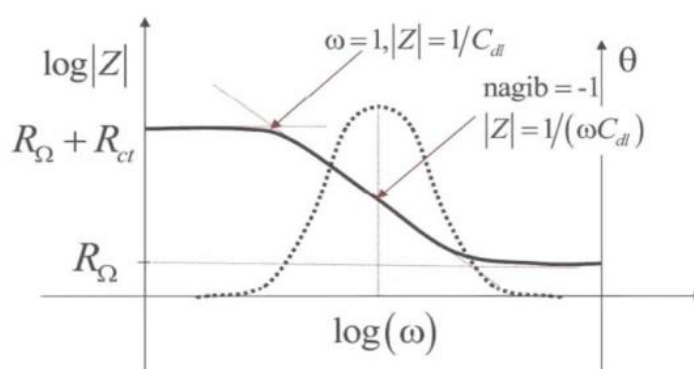


**Slika 20. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [49]**

Iz prikaza se vidi da je na najvišim frekvencijama impedancija uvjetovana Ohmskim otporom tj. otporom elektrolita,  $R_{el}$ . Na nižim frekvencijama (na desnoj strani polukruga) gdje kapacitivna petlja siječe os x nalazi se notpor prijenosu naboja (charge transfer resistance),

$R_{ct}$ , a kod najnižih frekvencija gdje induktivna petlja siječe os x nalazi se polarizacijski otpor  $R_p$  [46].

Bodeov dijagram je drugi način prikazivanja impedancijskih spektara koji prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije  $|Z|$  i faznog kuta  $\varphi$ , o logaritmu frekvencije  $f$ . Slika 21 prikazuje Bodeov dijagram za jednostavni elektrokemijski sustav. Pri najvišim frekvencijama Ohmski otpor je dominantna komponenta impedancije i  $\log R_{el}$  se može očitati iz višeg frekvencijskog nivoa.



Slika 21. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [48]

Iz dobivenih rezultata mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu se dakle dobiti korisne informacije o prirodi ispitivanog elektrokemijskog sustava kao otporu elektrolita, polarizacijskom otporu, otporu prijenosa naboja na granici faza elektroda/otopina, kapacitetu električnog dvosloja koji daje informaciju o fenomenima nadsorpcije ili desorpcije, debljini dvosloja i dr.

# **EKSPERIMENTALNI DIO**



## 5. PRIPREMA UZORAKA ZA ISPITIVANJE

Priprema samih uzoraka značajno utječe na njihova svojstva tijekom ispitivanja zbog čega je njihova pravilna priprema izrazito važna. Sve pripreme uzoraka napravljene su na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Laboratoriju za toplinsku obradu te Laboratoriju za materijalografiju.

Tablica 3 prikazuje kemijski sastav legure ASTM F 1537 koja je korištena za izradu svih uzoraka. Slika 22 Prikazuje uređaj pomoću kojeg je ispitan kemijski sastav legure.

**Tablica 3. Kemijski sastav legure ASTM F 1537**

Kemijski element	Co	Cr	Mo	Mn	Si
Udio [%]	65,33	27,73	5,65	0,8	0,49



**Slika 22. Uređaj Olympus X za određivanje kemijskog sastava**

U svrhu ispitivanja uzorci su pripremljeni na pet različitih načina:

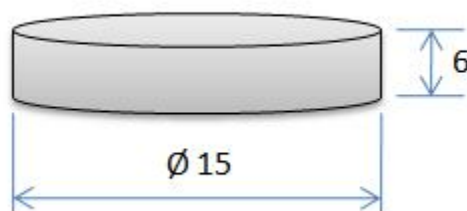
- Potpuno pasivirani na zraku nakon završnog brušenja (korozijski ispitivani nakon više od tjedan dana nakon brušenja)
- Djelomično pasivirani na zraku nakon završnog brušenja (korozijski ispitivani jedan dan nakon brušenja)
- Nepasivirani (korozijski ispitivani odmah nakon završnog)
- Prevučeni prevlakom TiCN/TiN
- Prevučeni prevlakom TiN/TiCN

Tablica 4 označava način označavanja uzoraka s obzirom na kvalitetu završne obrade.

**Tablica 4. Oznake ispitnih uzoraka od legure ASTM F 1537**

Oznaka ispitnog uzorka	Zrnatost brusnog papira u završnom brušenju	Stanje površine
<b>A0-NP</b>	#1200	Potpuno pasivirana
<b>A0-DP</b>		Djelomično pasivirana
<b>A0-PP</b>		Nepasivirana
<b>A1-NP</b>	#4000	Potpuno pasivirana
<b>A1-DP</b>		Djelomično pasivirana
<b>A1-PP</b>		Nepasivirana
<b>B1</b>	#4000	PACVD prevlaka TiCN/TiN
<b>C1</b>	#4000	PACVD prevlaka TiN/TiCN

Ispitni uzorci su dobiveni rezanjem metalne šipke od legure ASTM F 1537 dobivene *Micro Melt* postupkom metalurgije praha sa završnom fazom vrućeg valjanja. Slika 23 prikazuje oblik i dimenzije ispitnih uzoraka.



**Slika 23. Oblik i dimenzije ispitnih uzorka**

Ispitni uzorci pripremljeni su brušenjem SiC brusnim papirom kako bi se postigla željena kvaliteta površine. Brušenje se provodilo na način da se nakon svakog brušenja uzimao finiji brusni papir te se uzorak brusio okomito na prijašnje tragove brušenja toliko dugo dok ti tragovi više nisu bili vidljivi. Uzorci A0 završno su brušeni brusnim papirom zrnatosti #1200, a uzorci A1, B1 i C1 brusnim papirom zrnatosti #4000. Tablica 5 prikazuje parametre brušenja ovisno o konačnoj hrapavosti površine. Slika 24 prikazuje uređaj za brušenje površine uzoraka

**Tablica 5. Parametri brušenja ovisno o konačnoj hrapavosti površine**

Ispitni uzorak	Redoslijed zrnatosti brusnog papira prilikom brušenja	Brzina okretaja brusnog papira [o/min]	Sila pritiskivanja
A0	320, 500, 1000, 1200	300	Ručni pritisak
A1, B1, C1	320, 500, 1000, 2400, 4000		



**Slika 24. Buehler Phoenix Alpha uređaj za pripremu uzoraka**

Uzorci B1 i C1 pripremljeni su prevlačenjem pomoću PACVD postupka u industrijskoj peći RÜBIG GmbH Type PC 70/90 (). T prikazuje parametre PACVD prevlačenja ovisno o ispitnom uzorku.

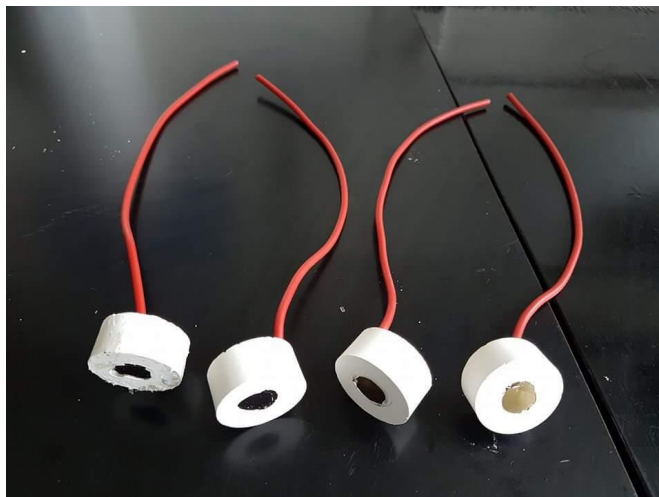


Slika 25. Industrijska peć RÜBIG GmbH Type PC 70/90 korištena za prevlačenje uzoraka

Tablica 6. Parametri PACVD prevlačenja ispitnih uzoraka

Parametri postupka	PACVD TiCN/TiN (B1)		PACVD TiN/TiCN (C1)	
	(1) TiCN	(2) TiN	(1) TiN	(2) TiCN
Napon generatora plazme [V]	490	490	500	500
Snaga plazme [W]	1400	1650	1650	1400
Ukupni tlak [mbar]	2	2	2	2
Temperatura prevlačenja [°C]	500	500	500	500
Vrijeme taloženje [h]	3,5	1,5	1,5	0,5
Protok Ar [l/h]	10	10	10	10
Protok H <sub>2</sub> [l/h]	140	140	140	140
Protok N <sub>2</sub> [l/h]	13	15	15	13
Protok TiCl <sub>4</sub> [l/h]	3	3	3	3

Kako bi uzorci bili prikladni za elektrokemijska ispitivanja potrebno ih je uliti u polimernu masu (Slika 26). Svrha polimerne mase je ta da se izloži samo jedan dio površine izloži djelovanju elektrolita. Na taj način pripremljeni su svi uzorci za elektrokemijska ispitivanja.



**Slika 26. Ispitni uzorci uliveni u polimernu masu**

Za sva ostala ispitivanja uzorke nije bilo potrebno dodatno pripremati.

## 6. REZULTATI ISPITIVANJA I RASPRAVA

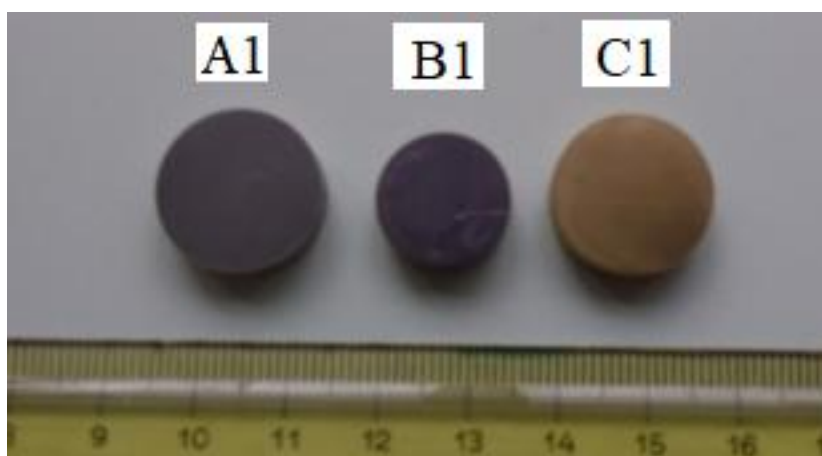
Karakterizacija prevlake provedena je ispitivanjem hrapavosti, debljine i adhezivnosti prevlake te ispitivanjem otpornost na adhezijsko trošenje. Otpornost na koroziju ispitana je metodom elektroimpedancijske spektroskopije.

### 6.1 Ispitivanje hrapavosti površine

Površinska hrapavost uzoraka ispitana je na uređaju *Perthometer S&P* u Laboratoriju za precizna mjerenja na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Tablica 7 prikazuje vrijednosti osnovnih amplitudnih parametara hrapavosti. Tablica 8 prikazuje profile hrapavosti za sve uzorke. Slika prikazuje ispitne uzorke na kojima su izmjereni parametri hrapavosti površine.

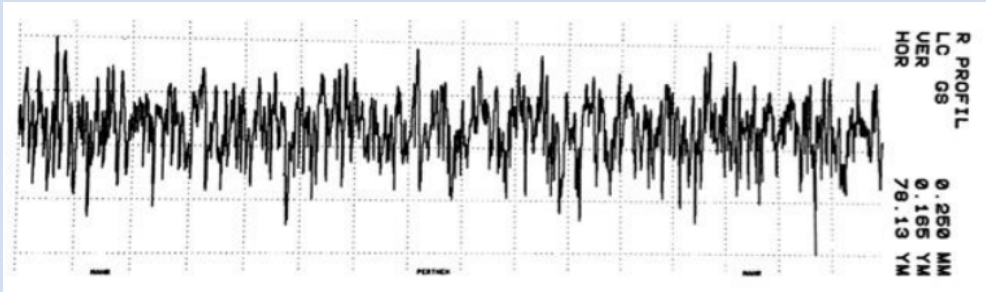
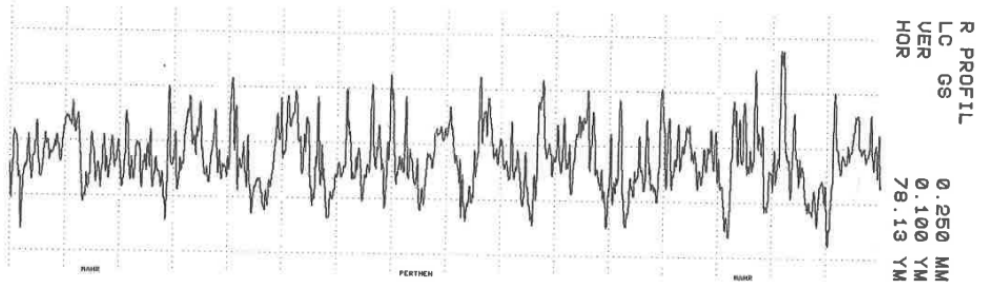
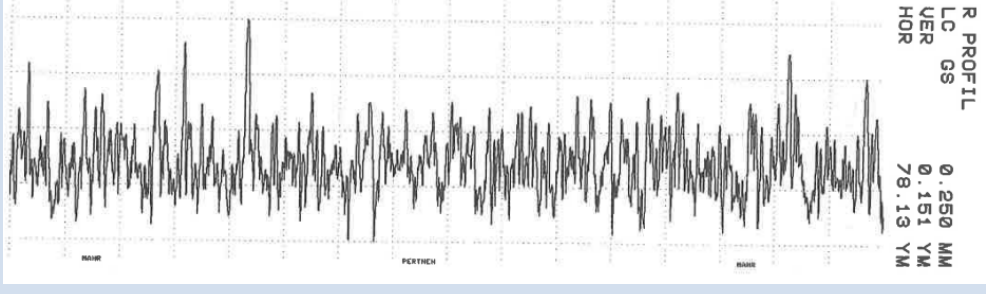
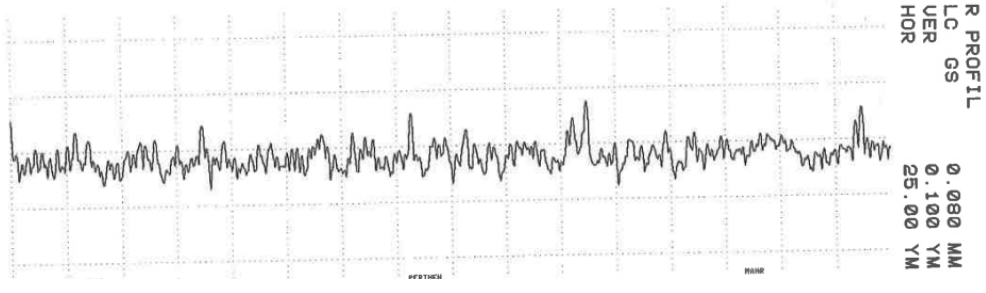
Tablica 7. Amplitudni parametri hrapavosti ispitnih uzoraka

Amplitudni parametri [ $\mu\text{m}$ ]	Oznaka uzorka			
	A0	A1	B1	C1
$R_{\max}$	0,726	0,412	0,541	0,200
$R_z$	0,620	0,331	0,452	0,130
$R_a$	0,080	0,047	0,061	0,017



Slika 27. Ne prevučeni i prevučeni uzorci za ispitivanje hrapavosti površine

Tablica 8. Profili hrapavosti ispitnih uzoraka

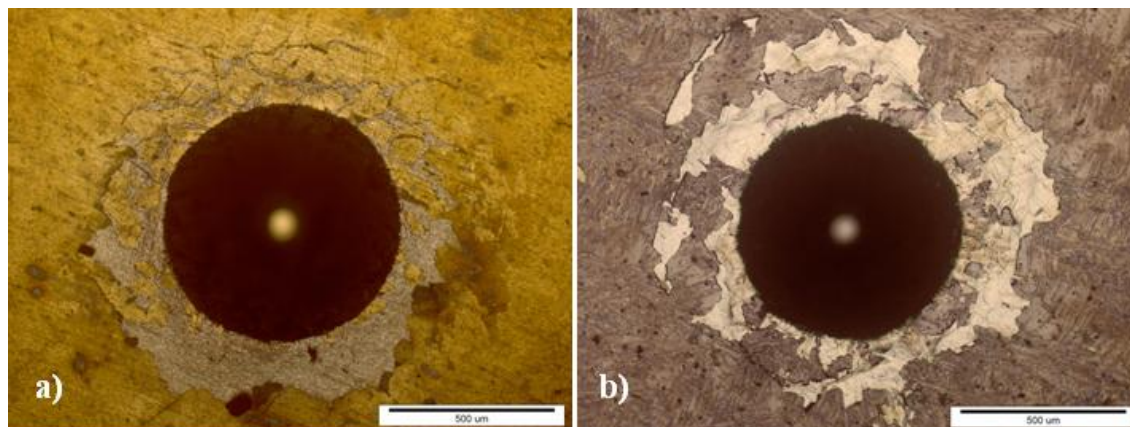
Oznaka uzorka	Profil hrapavosti
A0	
A1	
B1	
C1	

Iz rezultata ispitivanja hrapavosti može se zaključiti da je nanošenje prevlake TiCN/TiN povećalo sve parametre hrapavosti s obzirom na neprevučeno stanje, dok je nanošenje prevlake TiN/TiCN iste smanjilo.



## 6.2 Ispitivanje adhezivnosti prevlake

Ispitivanje adhezivnosti provedeno je u laboratoriju za toplinsku obradu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje korištenjem Rockwell C metode. Slika 28 prikazuje stanje površine uzoraka B1 i C1 nakon utiskivanja Rockwell indentora.



**Slika 28. Stanje površine uzoraka B1(a) i C1(b) nakon utiskivanja Rockwellovog indentora**

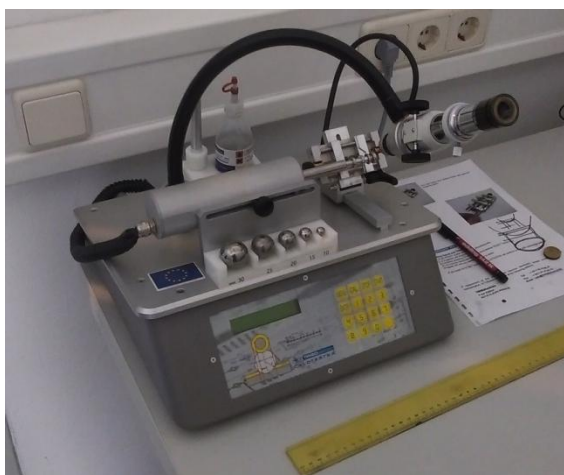
Na površini uzoraka jasno se vidi da je došlo do znatne delaminacije prevlake kod oba prevučena uzorka. Adhezivnost prevlaka se može svrstati u HF5 i HF6 razred klasifikacije s obzirom na adhezivnost što označava nezadovoljavajuću prionjivost prevlaka na osnovni materijal. Međutim, to se može objasniti činjenicom da je osnovni materijal vrlo mekan zbog čega pruža lošu potporu prevlakama koje se na njemu nalaze. U cilju poboljšanja adhezivnosti prevlaka potrebno je modificirati površinu osnovnog materijala postupkom kao što je to nitriranje čime bi se dobila puno bolja podloga za prevlačenje.



### 6.3 Ispitivanje debljine prevlake

Debljine prevlaka ispitane su na kalotesteru *TRIBOtechnic* (Slika 29) u Laboratoriju za toplinsku obradu na Fakultetu strojarstva i brodogradnje.

Tablica 9 prikazuje parametre ispitivanja.

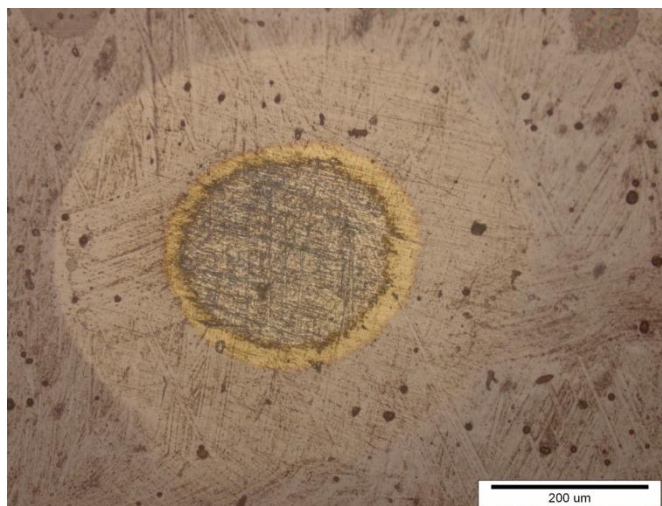


Slika 29. Uređaj za određivanje debljine prevlake (kalotester)

Tablica 9. Parametri ispitivanja debljine prevlaka

Brzina vrtnje kuglice [o/min]	Trajanje ispitivanja [s]	Promjer kuglice [mm]
500	30	15

Nakon ispitivanja ostaje trag trošenja koji se izmjeri te se izračunaju debljine pojedinih prevlaka (Slika 30). Tablica 10 prikazuje debljine pojedinih prevlaka na uzorcima B1 i C1.



Slika 30. Trag trošenja nakon ispitivanja debljine prevlake kalotestom na uzorku C1

Tablica 10. Debljine prevlaka na uzorcima B1 i C1

Debljina prevlake [μm]	Oznaka uzorka	
	B1	C1
TiN	0,98	0,39
TiCN	0,33	1,99

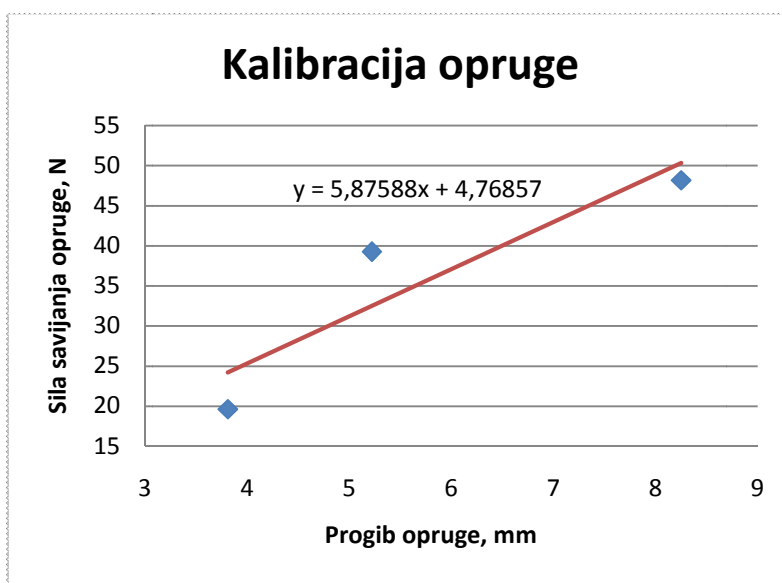
#### 6.4 Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje

Ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje uzoraka B1 i C1 provedeno je u laboratoriju za tribologiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Slika 31 prikazuje uređaj za ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje metodom „*Block on Ring*“.



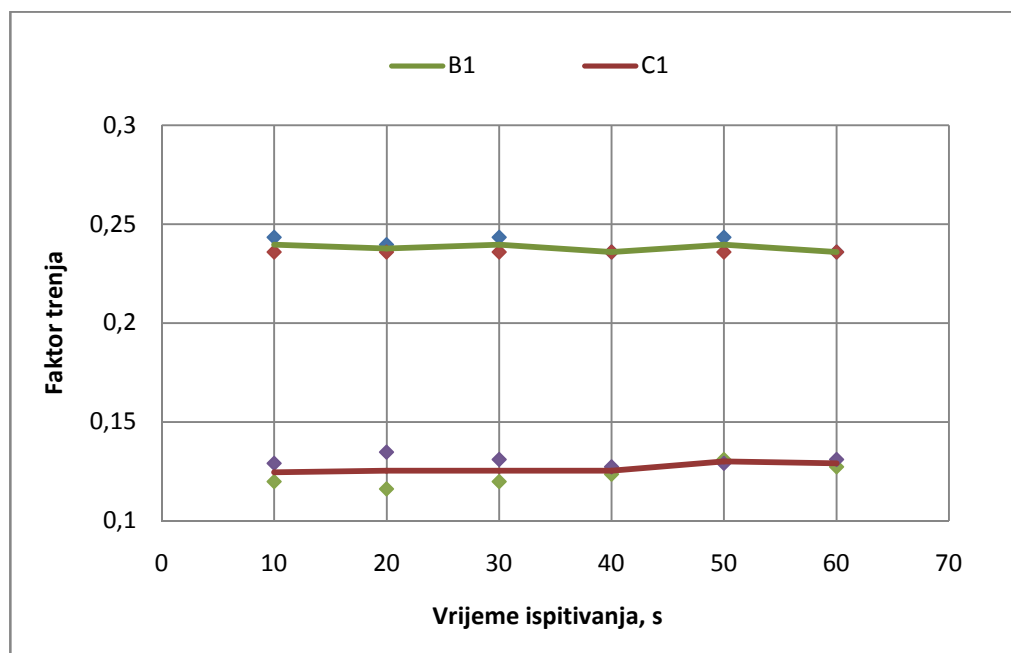
Slika 31. Uređaj za ispitivanje otpornosti na adhezijsko trošenje

Prije samog ispitivanja potrebno je kalibrirati oprugu kako bi se mogla odrediti konstanta savojne opruge. Za kalibraciju je potrebno izmjeriti progib opruge za tri razine opterećenja te se na dijagramu sila-progib očita koeficijent pravca koji ujedno predstavlja i konstantu savojne opruge (Slika 32).



Slika 32. Dijagram kalibracije savojne opruge

Pomoću poznatog koeficijenta opruge moguće je određivati iznos sile trenja odnosno koeficijenta trenja uz poznato normalno opterećenje. Ispitivanje je provedeno dva puta na svakom uzorku u trajanju od 60 sekundi pri čemu se progib opruge bilježio svakih 10 sekundi. Za ispitivanje je korišten prsten vanjskog promjera 35 mm prevučen TiCN, a normalno opterećenje iznosilo je 156,96 N. Slika 33 prikazuje faktor trenja uzoraka B1 i C1 ovisno o trajanju ispitivanja.

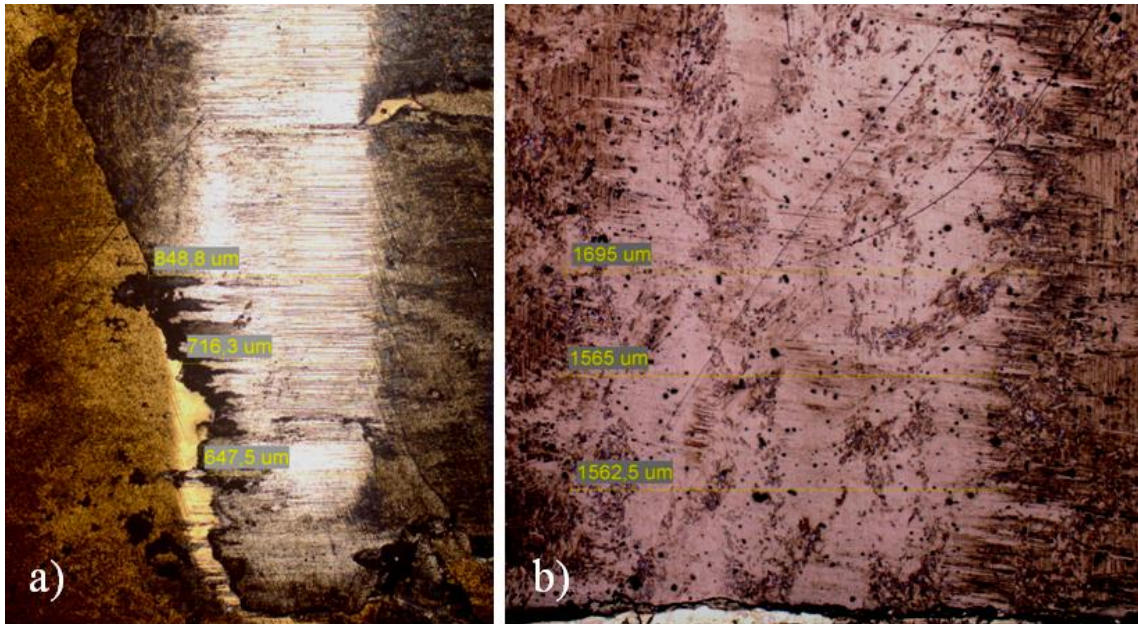


Slika 33. Faktor trenja uzoraka B1 i C1 ovisno o vremenu ispitivanja

Iz dijagrama je vidljivo da je faktor trenja konstantan kroz cijelo ispitivanje za oba uzorka što znači da nije došlo do probijanja prevlake na uzorcima. Izračunata prosječna vrijednost faktora trenja za pojedini uzorak iznosi:

- Uzorak B1 –  $\mu = 0,238$
- Uzorak C1 –  $\mu = 0,127$

S obzirom na dobivene rezultate može se zaključiti da prevlaka TiCN ima gotovo dvostruko manji faktor trenja od TiN prevlake. Nakon ispitivanja na svjetlosnom mikroskopu snimljeni su tragovi trošenja na pojedinom uzorku (Slika 34).



**Slika 34. Tragovi trošenja za uzorke B1(a) i C1(b)**

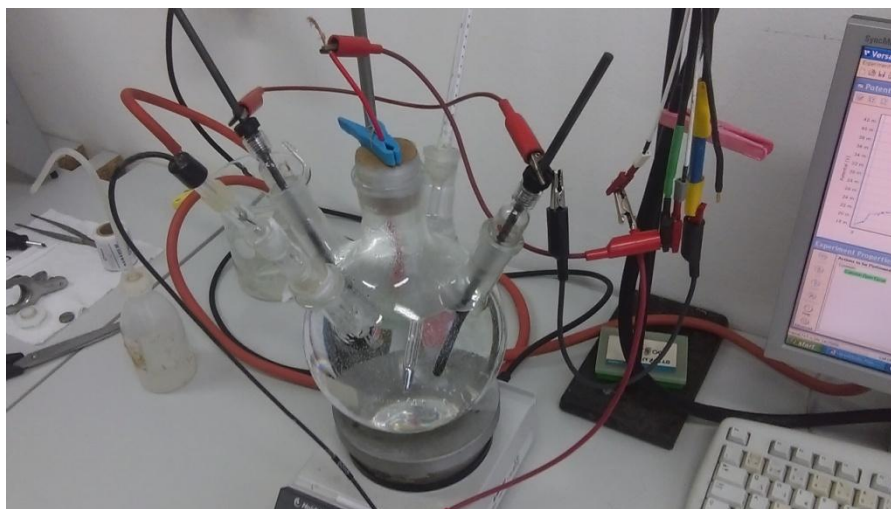
Mjerenjem širine tragova trošenja dobivene su sljedeće vrijednosti za pojedini uzorak:

- Uzorak B1 –  $b = 562,53 \mu\text{m}$
- Uzorak C1 –  $b = 1210,23 \mu\text{m}$

Iz širine tragova trošenja može se zaključiti da je TiN prevlaka otpornija na trošenje. Međutim, treba razmatrati i samu dubinu traga trošenja koju nije moguće izmjeriti na svjetlosnom mikroskopu, a koja bi itekako mogla biti veća za uzorak B1 s obzirom da je ukupna debljina prevlake na uzorku B1 značajno manja s obzirom na uzorak C1. Iz tog razloga između uzoraka nije moguće točno odrediti otpornost na adhezijsko trošenje.

## 6.5 Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja provedena su na uređaju *VersaSTAT 3* u Laboratoriju za zaštitu materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje. Parametri korozije dobiveni su pomoću programa *VersaStudio*. Kao medij u kojem su ispitivani uzorci korištena je 0,9 % otopina NaCl (fiziološka otopina) pri temperaturi od 36 °C. Za referentnu elektrodu korištena je zasićena kalomel elektroda čiji potencijal iznosi +0,242 prema standardnoj vodikovoj elektrodi, dok su grafitne elektrode korištene kao protuelektrode. Slika 35 prikazuje ispitivani uzorak u elektrokemijskoj ćeliji.

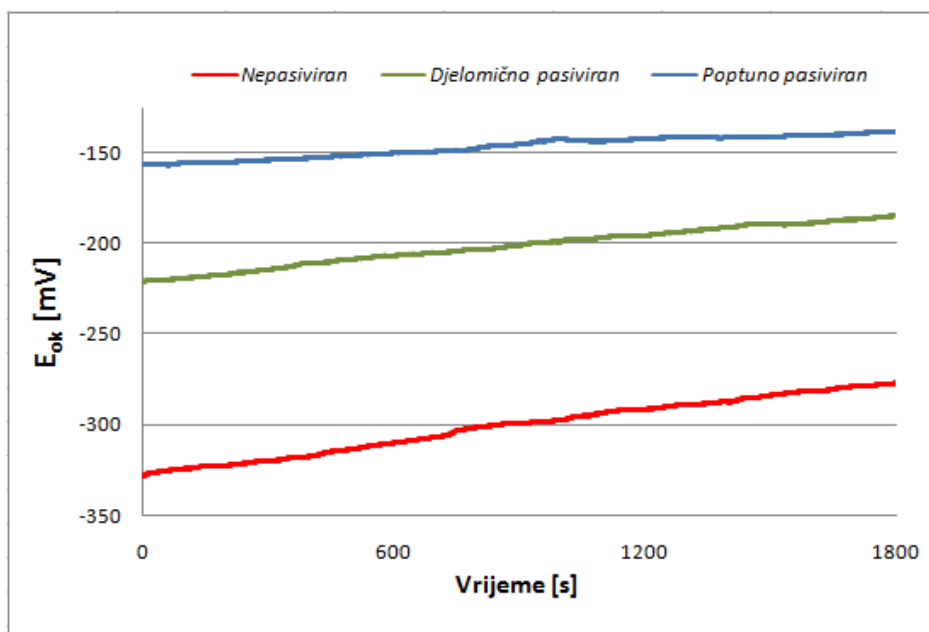


Slika 35. Ispitni uzorak uronjen u elektrolit i ispitivan u elektrokemijskoj ćeliji

### 6.5.1 Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga $E_{ok}$

Prije početka mjerenja potrebno je sustav stabilizirati. Nakon uranjanja ispitnog uzorka u elektrolit, električni krug između radne elektrode (uzorka) i protuelektrode ostavlja se otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode prati se kao funkcija vremena. Nakon određenog vremena uspostaviti će se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala koji je jednak potencijalu otvorenog kruga  $E_{ok}$ , odnosno korozijskom potencijalu  $E_{kor}$ . Slika 36 prikazuje promjene potencijala ovisno o vremenu za tri stanja površine neprevučene legure ASTM F 1537.





**Slika 36.** Dijagram potencija otvorenog strujnog kruga u ovisnosti o vremenu za neprevučene uzorke

Sa dijagrama se može vidjeti da su vrijednosti  $E_{ok}$  za sva tri uzorka negativne vrijednosti što upućuje na nestabilnost u fiziološkoj otopini, odnosno dolazi do korozije. Međutim, za sva tri uzorka se može uočiti da se vrijednosti  $E_{ok}$  mijenjaju prema pozitivnoj što upućuje na spontanu pasivaciju uzoraka. Zamijetiti se može i da najmanji  $E_{ok}$  ima nepasivirani uzorak, a najveći potpuno pasivirani uzorak. To se jednostavno može objasniti sa pasivnim slojem koji se stvorio na površini potpuno pasiviranog uzorka zbog dugotrajnog izlaganja zraku prije samog ispitivanja. Povećanjem debljine oksidnog sloja na površini uzorka povećava se i otpornost pojavi korozije. Tablica 11 prikazuje raspon vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$  neprevučenih uzoraka.

**Tablica 11.** Raspon vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{ok}$  uzoraka

Stanje površine neprevučenog uzorka	Vrijednost potencijala otvorenog strujnog kruga $E_{ok}$ [mV]	
	Početna	Završna
Nepasiviran	-328	-277
Djelomično pasiviran	-220	-185
Potpuno pasiviran	-157	-138

### **6.5.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija**

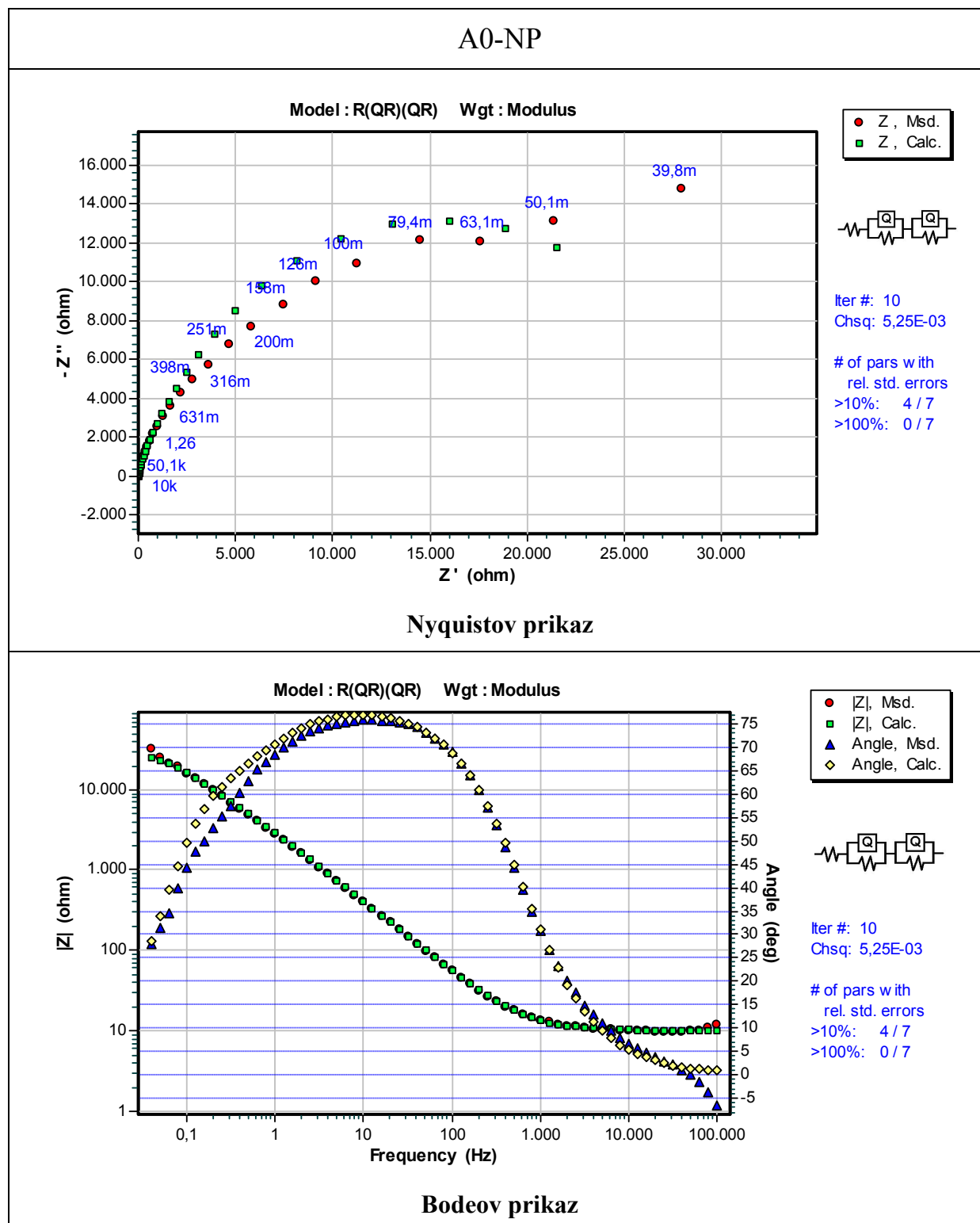
Nakon određivanja potencijala otvorenog strujnog kruga provedena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) koja spada u nerazorne metode korozijskih ispitivanja. U svrhu ispitivanja korištena je frekvencija u rasponu 0,01 Hz do 100 000 Hz. Podatci su obrađeni u programskom paketu *ZsimpWin 3,60*. U tablicama 12 do 19 prikazani su Nyquistovi i Bodeovi dijagrami za svaki pojedinačni uzorak.

U Nyquistovom dijagramu prikazana je ovisnost imaginarne komponente impedancije ( $Z''$ ) u odnosu na realnu komponentu impedancije ( $Z'$ ) za svaku pobudnu frekvenciju. Bodeov dijagram impedancijski spektar prikazuje kao ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije  $|Z|$  i faznog kuta  $\varphi$ , o logaritmu frekvencije  $f$ .

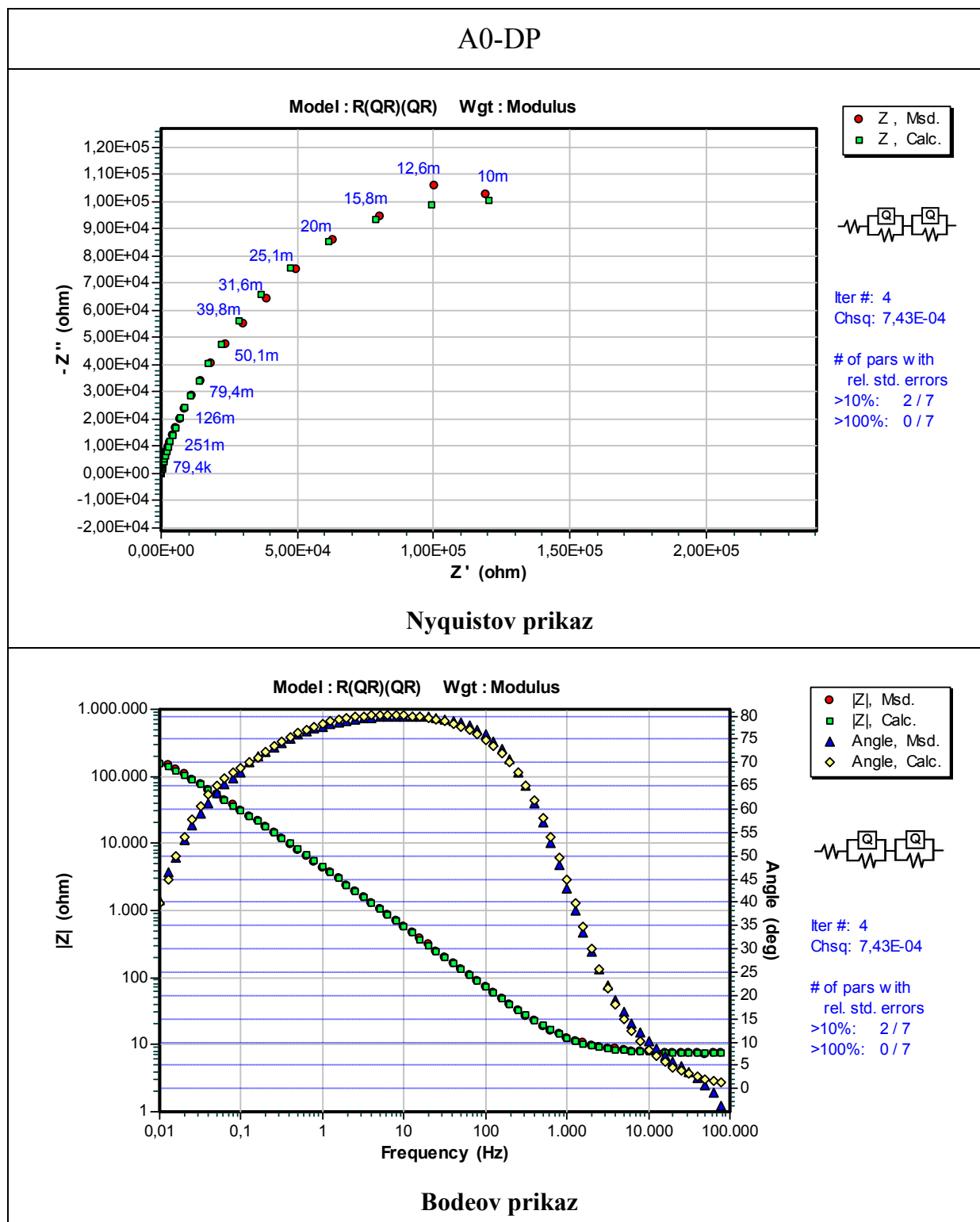
Nakon elektrokemijskih ispitivanja snimljeni podaci u Nyquistovom i Bodeovom dijagramu analizirani su izborom ekvivalentnog strujnog kruga koji u istom rasponu promjene frekvencije rezultira tijekom krivulje impedancije i faznog kuta slične eksperimentalno snimljenim podacima. U računalnom programu *ZsimpWin 3,60* ispitano je više mogućih modela ekvivalentnog strujnog kruga.



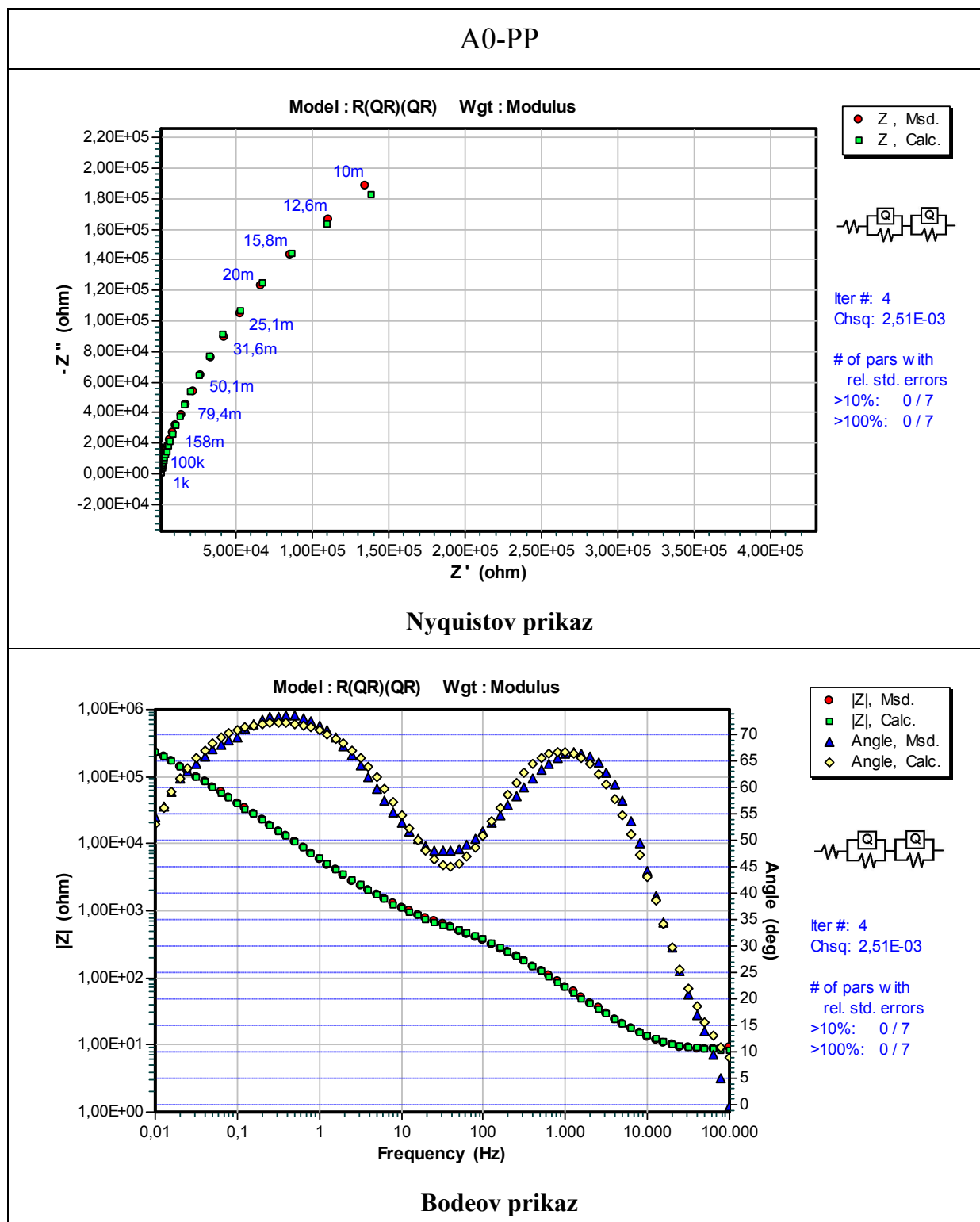
Tablica 12. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak A0-NP



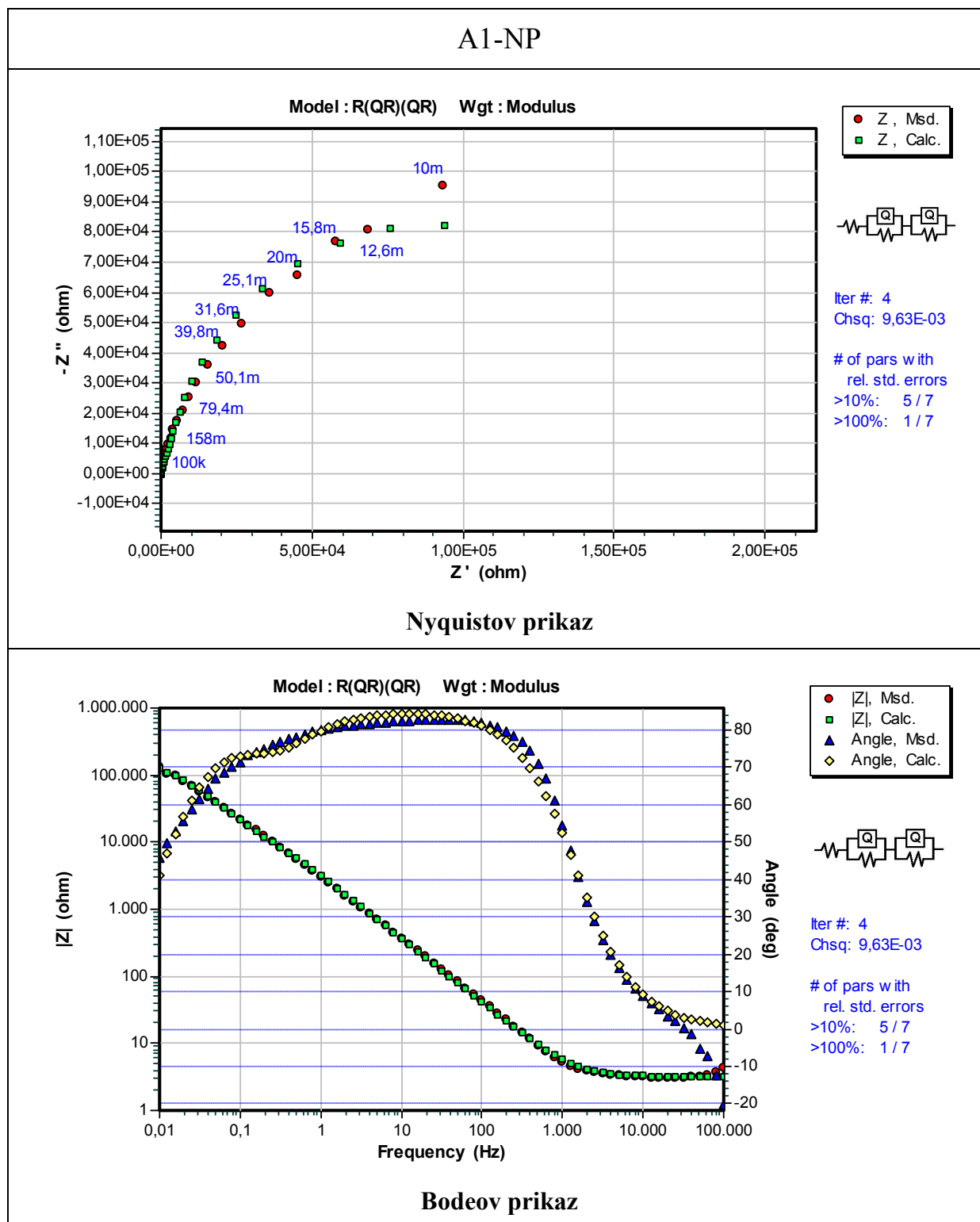
Tablica 13. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak A0-DP



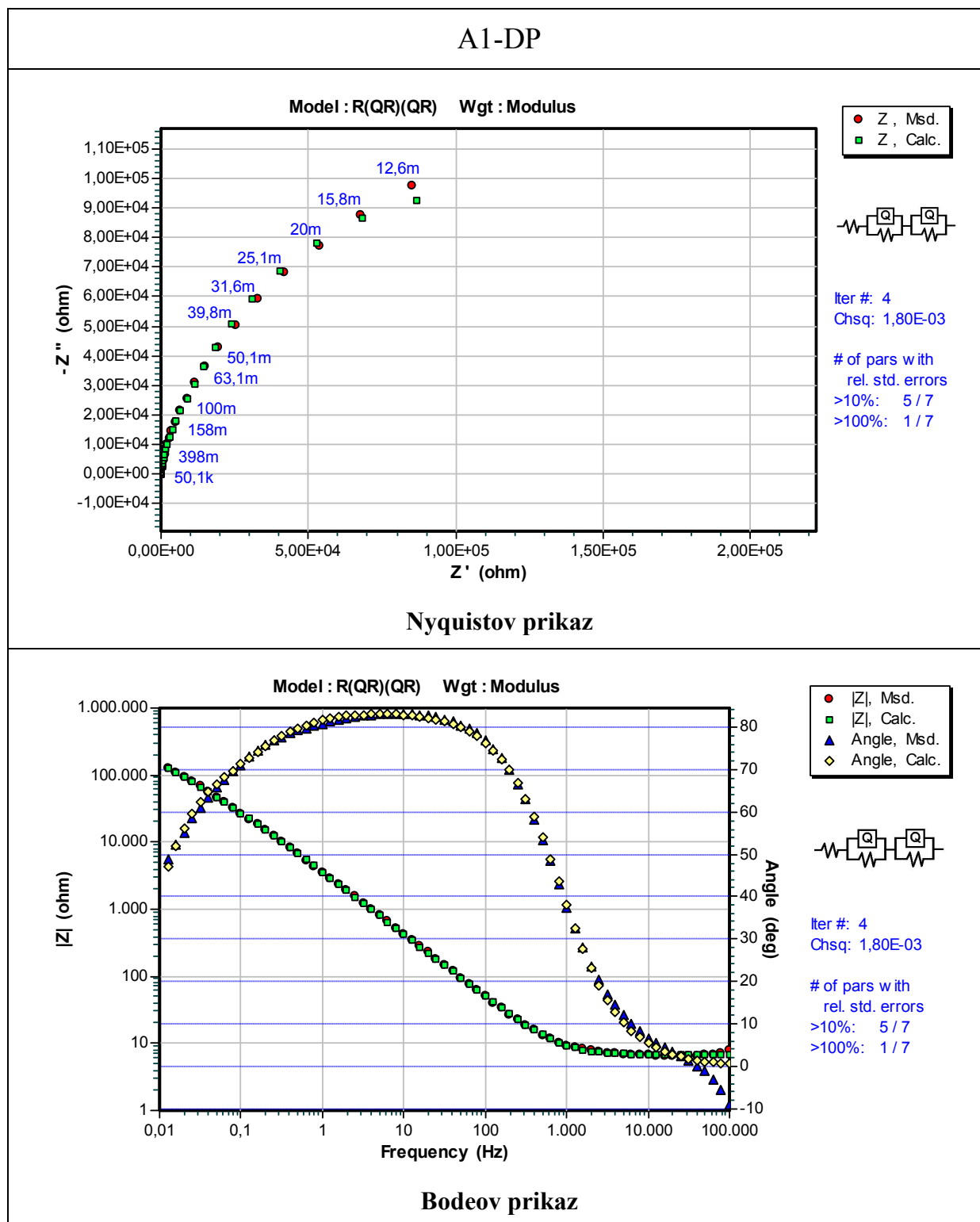
Tablica 14. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak A0-PP



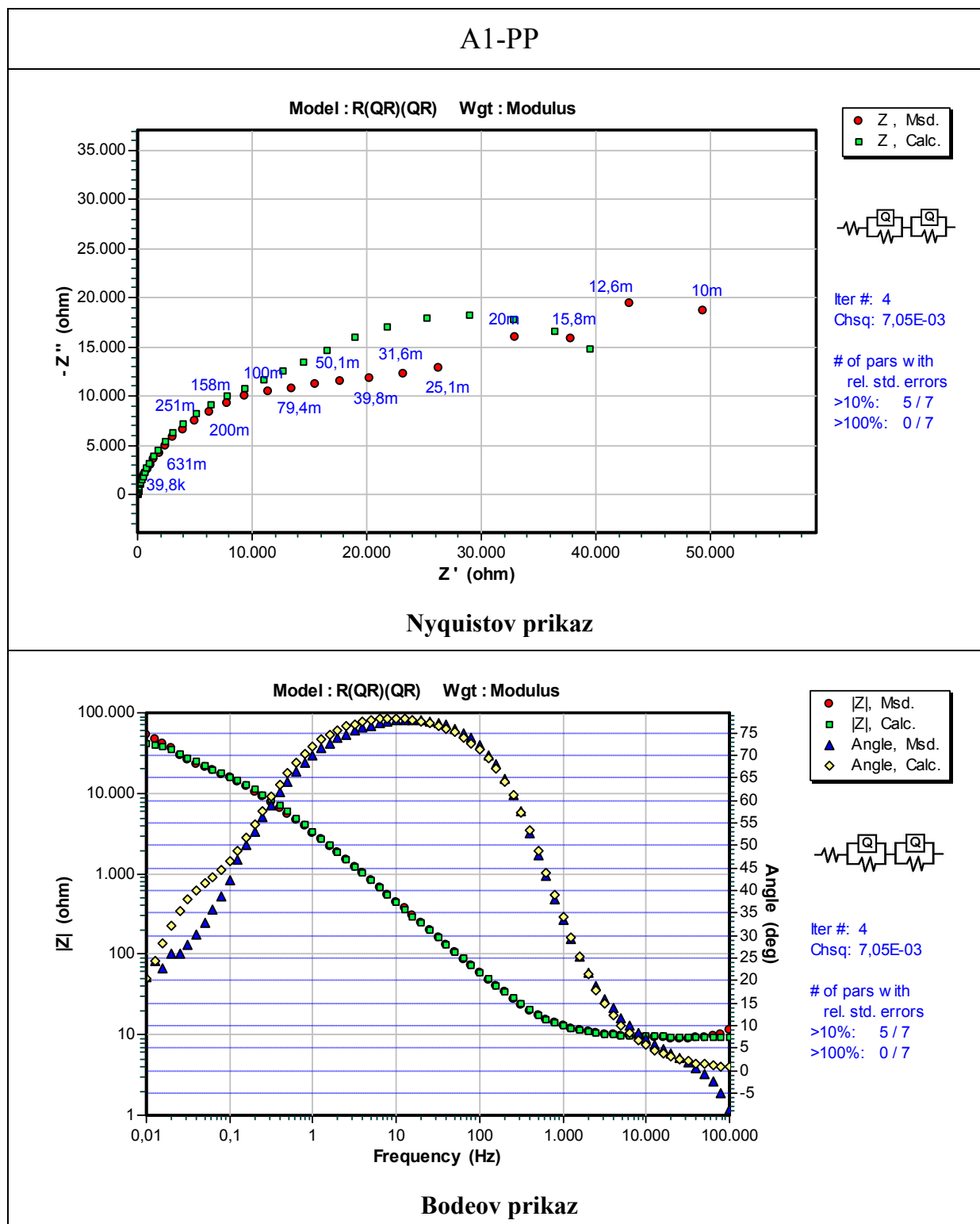
Tablica 15. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak A1-NP



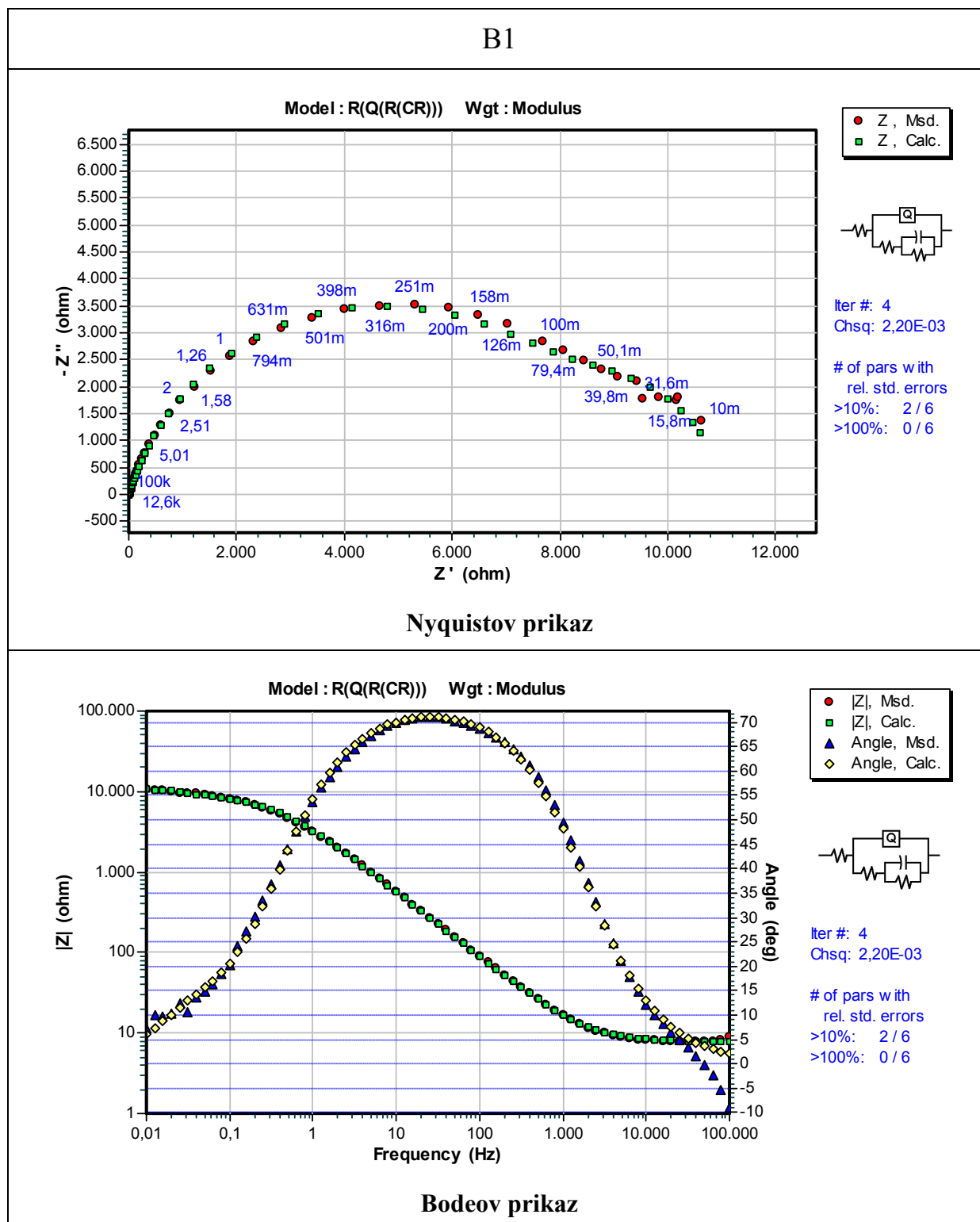
Tablica 16. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak A1-DP



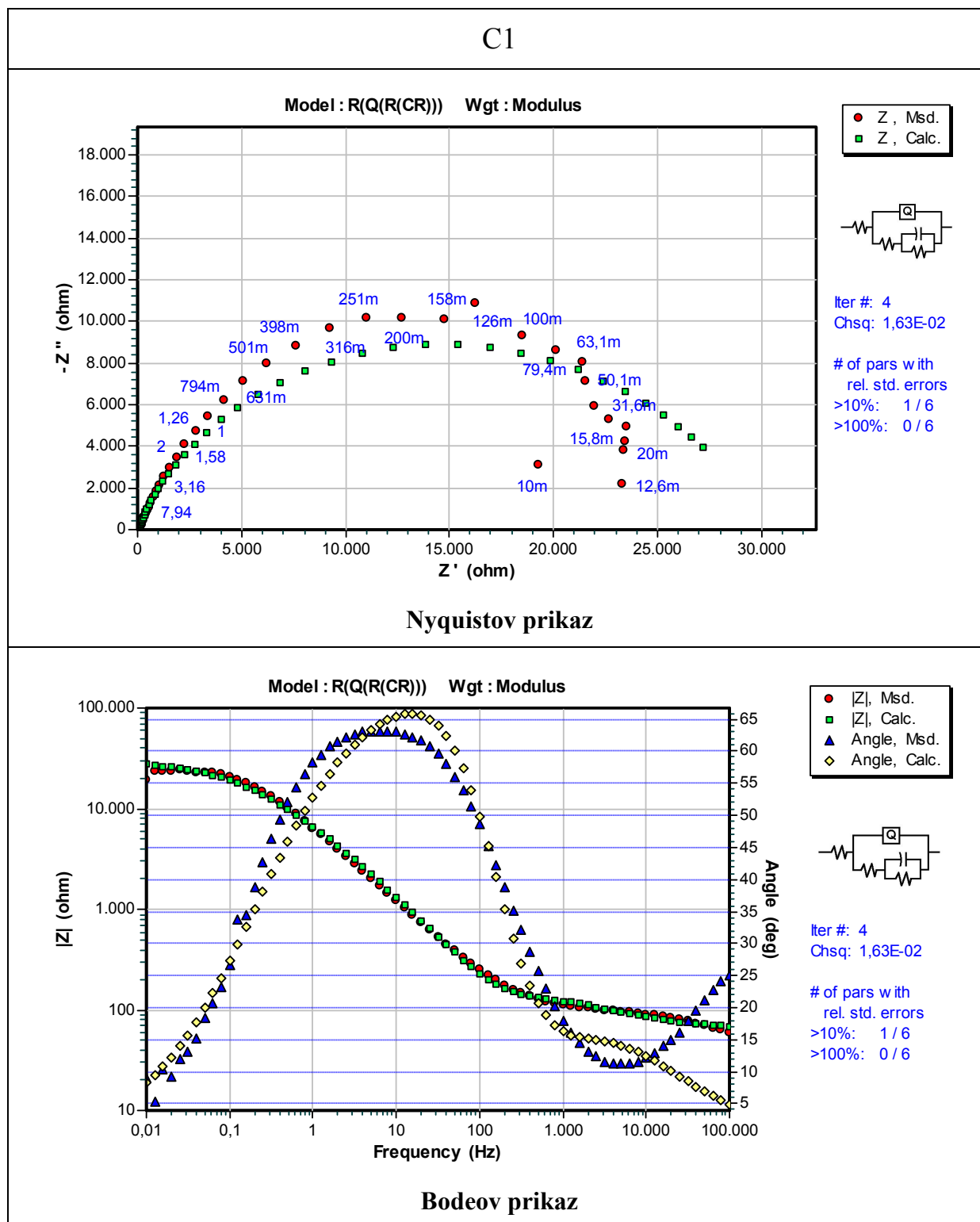
Tablica 17. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak A1-PP



Tablica 18. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak B1



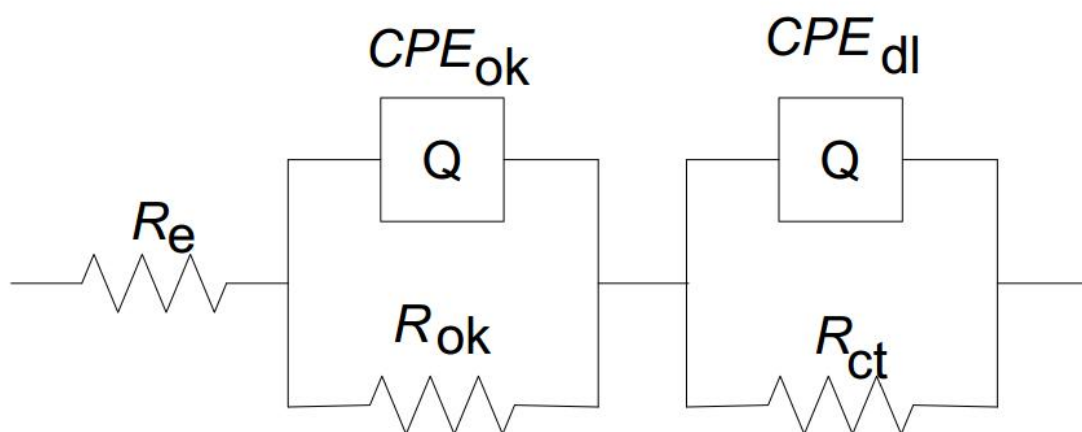
Tablica 19. Nyquistov i Bodeov prikaz za uzorak C1





Za svaki uzorak odabran je električni krug koji najbolje opisuje njegovo ponašanje tijekom elektrokemijskih ispitivanja. Tako su odabrani sljedeći modeli:

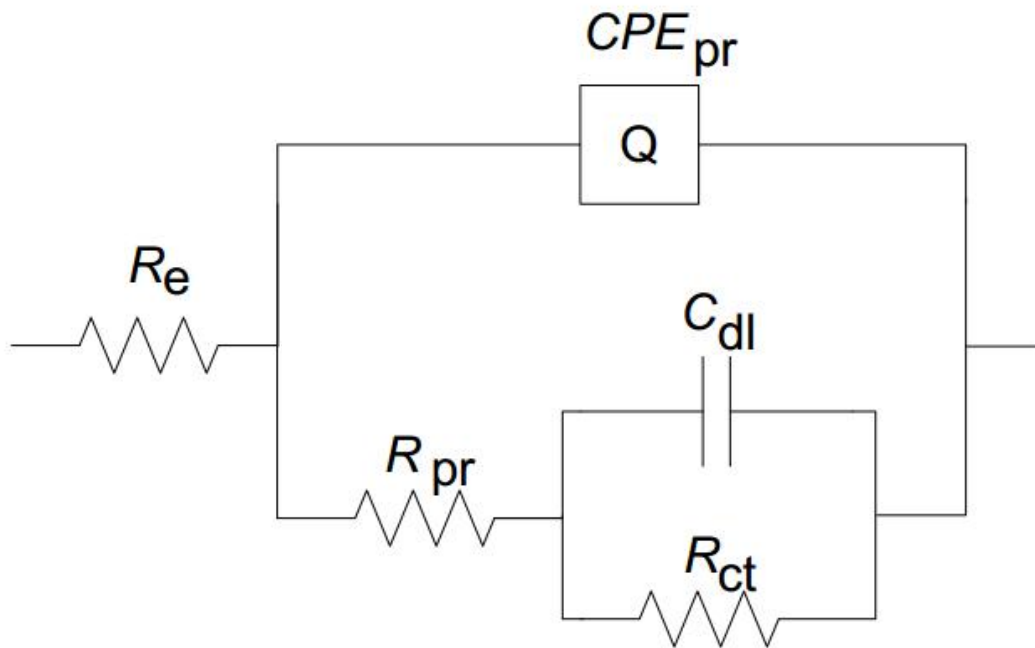
- Za uzorke A0 i A1 -  $R(QR)(QR)$  (Slika 37)
- Za uzorke B1 i C1 –  $R(Q(R(C)))$  ()



Slika 37. Model ekvivalentnog električnog kruga za uzorke A0 i A1

Odabrani model za uzorke A0 i A1 sastoji se od elemenata:

- $R_e$  – otpor otopine elektrolita
- $CPE_{ok}$  – konstantno fazni element oksidnog sloja koji je određen empirijskom konstantom  $n_{ok}$
- $R_{ok}$  – otpor oksidnog sloja
- $CPE_{dl}$  – konstantno fazni element dvosloja određen empirijskom konstantom  $n_{dl}$  koja određuje kapacitivno ponašanje konstantno faznog modela za vrijednosti koje konvergiraju prema 1
- $R_{ct}$  – otpor prijenosu naboja



Slika 38. Model ekvivalentnog električnog kruga za uzorke B0 i C1

Odabrani model za uzorke B1 i C1 sastoji se od elemenata:

- $R_e$  – otpor otopine elektrolita
- $CPE_{pr}$  – konstantno fazni element prevlake koji je određen empirijskom konstantom  $n_{pr}$
- $R_{pr}$  – otpor prevlake
- $C_{dl}$  – kapacitet dvosloja na sučelju elektrode i elektrolita
- $R_{ct}$  – otpor prijenosu naboja

U tablicama 20 i 21 prikazane su vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga dobiven EIS mjerenjem za sve ispitne uzorke.

**Tablica 20. Vrijednosti parametara EIS mjerenja za uzorke A0 i A1**

	$R_e$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$CPE_{ok}$ [ $\text{Ss}^n\text{cm}^2$ ]	$n_{ok}$	$R_{ok}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$CPE_{dl}$ [ $\text{Ss}^n\text{cm}^2$ ]	$n_{dl}$	$R_{ct}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]
A0 - NP	5,621	$5,761 \cdot 10^{-5}$	1	$1,403 \cdot 10^4$	$7,182 \cdot 10^{-5}$	0,47	$2,257 \cdot 10^3$
A0 - DP	4,229	$9,621 \cdot 10^{-5}$	0,85	$6,876 \cdot 10^3$	$3,560 \cdot 10^{-5}$	0,54	$1,220 \cdot 10^5$
A0 - PP	4,469	$2,062 \cdot 10^{-5}$	0,84	$3,323 \cdot 10^4$	$5,175 \cdot 10^{-6}$	0,5	$2,349 \cdot 10^2$
A1 - NP	1,807	$1,030 \cdot 10^{-4}$	0,95	$1,530 \cdot 10^3$	$4,285 \cdot 10^{-5}$	0,54	$1,006 \cdot 10^5$
A1 - DP	3,818	$9,660 \cdot 10^{-5}$	0,91	$5,397 \cdot 10^5$	$3,959 \cdot 10^{-5}$	0,53	$1,174 \cdot 10^5$
A1 - PP	5,294	$3,827 \cdot 10^{-5}$	0,88	$8,630 \cdot 10^3$	$1,540 \cdot 10^{-4}$	0,57	$1,810 \cdot 10^4$

S obzirom na eksponente  $n$  iz tablice 20 vidljivo je izrazito kapacitivno ponašanje legure kod svih ispitnih uzoraka. Kapacitivno ponašanje legure može se zamijetiti i na Bodeovim dijagramima gdje dolazi do velike promjene faznog kuta kod frekvencija između 1 i 100 Hz. Razlog tome su čestice oksida formiranog na površini koji kao slabo vodljivi materijal iskazuje vrlo kapacitivno ponašanje. Kod uzorka A0-PP dolazi do pojave dvije maksimalne vrijednosti faznog kuta te se to može objasniti debelim slojem oksida koji je lakše nastaje na hrapavijoj površini naspram površine koja je obrađena finijom završnom obradom. S obzirom na to mogu se očitati dva maksimuma faznog kuta. Jedan se javlja zbog oksida na površini same legure te se on očitava pri nižim frekvencijama s obzirom da struja tada dublje prodire u materijal, dok pri višim frekvencijama struja slabo prodire u materijal te se mogu promatrati pojave na samoj granici elektroda/elektrolit. Na toj granici dolazi do pojave dvosloja u kojem se talože čestice oksida zbog kojeg dolazi do izražaja kapacitivno ponašanje čime se može objasniti maksimum faznog kuta očitani pri višoj frekvenciji.

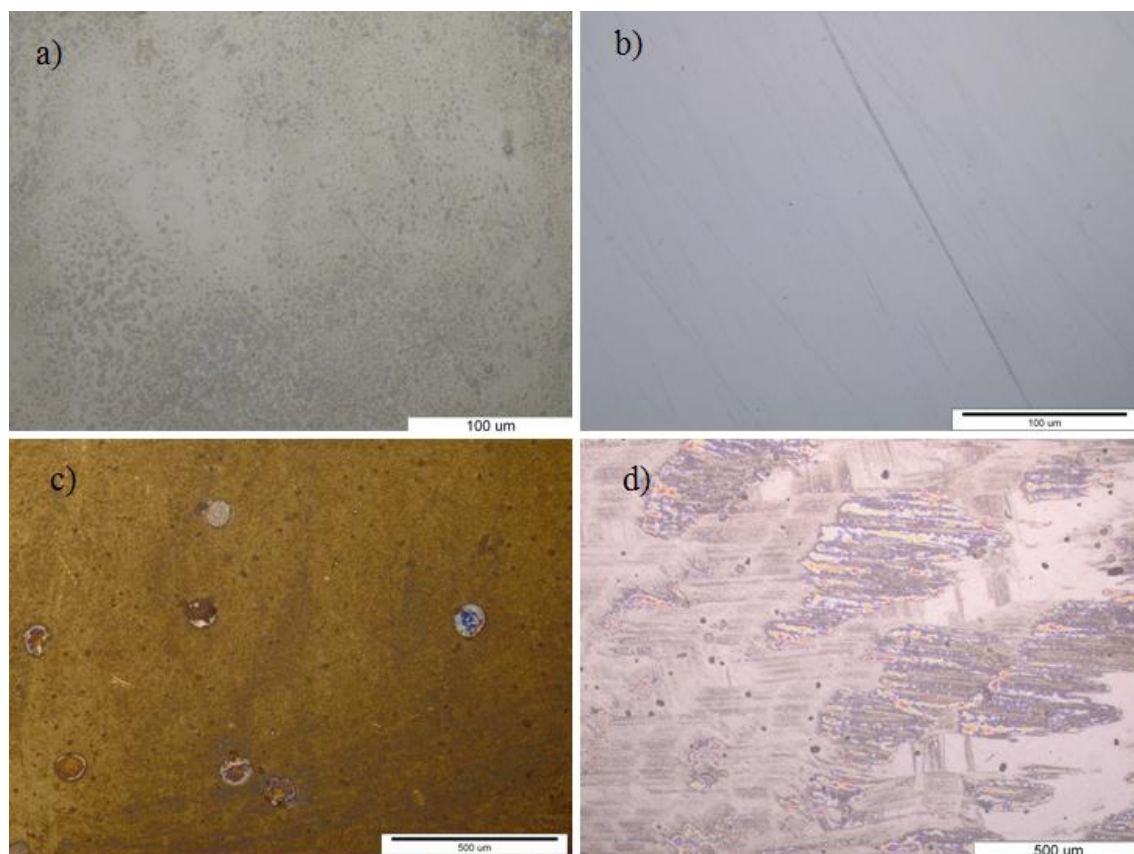
**Tablica 21. Vrijednosti parametara EIS mjerenja za uzorke B1 i C1**

Uzorak	$R_e$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$CPE_{pr}$ [ $\text{Ss}^n\text{cm}^2$ ]	$n_{pr}$	$R_{pr}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$C_{dl}$ [ $\text{F}/\text{cm}^2$ ]	$R_{ct}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]
B1	9,541	$7,150 \cdot 10^{-5}$	0,83	$1,147 \cdot 10^4$	$2,062 \cdot 10^{-4}$	$2,333 \cdot 10^3$
C1	7,993	$4,143 \cdot 10^{-5}$	0,62	$1,288 \cdot 10^5$	$4,625 \cdot 10^{-6}$	$3,808 \cdot 10^4$

Za prevučene uzorke pojave na površini tumače se na drugačiji način u odnosu na neprevučene uzorke. Pri visokim frekvencijama dominiraju parametri  $R_{pr}$  i  $CPE_{pr}$ , dok pri niskim frekvencijama dominira parametar  $R_{ct}$ . Parametar  $C_{dl}$  nastaje zbog ulaska elektrolita ispod prevlake i nastanka pukotina na prevlaci na granici elektroda/elektrolit. Kod uzorka C1 može se zamijetiti da pri visokim frekvencijama dolazi do porasta faznog kuta. To označava da dolazi do kapacitivnih pojava na samoj površini uzorka, a objašnjenje za to mogu biti čestice oksida koje nastaju na granici elektroda/elektrolit. S obzirom da je jedna od zadaća prevlake da ne propušta čestice osnovne legure to bi značilo da prevlaka nije zadovoljavajuća. Uzorak B1 ne iskazuje takvo ponašanje pri višim frekvencijama te se stoga može smatrati da je prevlaka TiCN/TiN bolja od prevlake TiN/TiCN u smislu otpornosti na koroziju.

## 6.6 Analiza mikrostrukture korodirane površine

Površine ispitnih uzoraka snimljene su nakon Ispitivanja EIS-om na svjetlosnom mikroskopu u Laboratoriju za materijalografiju. Slika prikazuje stanje površine uzoraka A1-NP, A1-PP, B1 i C1 nakon korozijskih ispitivanja metodom.



**Slika 39. Stanje površine uzoraka A1-NP (a), A2-PP (b), B1 (c) i C1 (d) nakon korozijskih ispitivanja**

Na površini uzoraka B1 i C1 mogu se zamijetiti rupice odnosno mjesta na kojima je došlo do probijanja prevlake nakon korozijskih ispitivanja čime se može objasniti i parametar  $C_{dlu}$  ekvivalentnom strujnom krugu uzoraka B1 i C1.

## 7. ZAKLJUČAK

U radu je ispitana legura ASTM F 1537 u neprevučenom i prevučenom stanju. Legura je prevučena prevlakama TiCN/TiN i TiN/TiCN te su provedena ispitivanja otpornosti na adhezijsko trošenje i korozijsku postojanost. Također je provedena i detaljna karakterizacija prevlake u svrhu utvrđivanja njezinih specifičnih svojstava.

Iz provedenih ispitivanja zaključuje se sljedeće:

- Primjenom PACVD postupka dolazi do promjene parametara hrapavosti površine. Prevlačenjem površine prevlakom TiCN/TiN dolazi do povećanja svih parametara površinske hrapavosti, dok se isti smanjuju prevlačenjem prevlakom.
- Faktor trenja prevlaka TiN/TiCN gotovo je dvostruko manji od faktora trenja prevlake TiCN/TiN.
- Adhezivnost obje prevlake na leguri ASTM F 1537 je nezadovoljavajuća s obzirom da je podloga relativno mekana. Poželjno je stoga da se prije prevlačenja modificira površina legure kako bi se povećala njezina nosivost, a samim time i postigla bolja prionjivost prevlake.
- Za rezultate dobivene EIS ispitivanjem odabrana su dva ekvivalentna električna kruga koja najbolje opisuju ponašanje uzoraka tijekom korozijskog ispitivanja. Kod svih uzoraka dolazi do izražaja izrazito kapacitivno ponašanje legure. Kod prevučenih uzoraka javlja se kapacitet dvosloja uslijed podvlačenja elektrolita ispod prevlake te njegove daljnje reakcije sa osnovnom legurom. Prevlaka TiCN/TiN se može smatrat otpornijom na koroziju zbog manje propusnosti korozijskih produkata u odnosu na prevlaku TiN/TiCN.

U budućim istraživanjima preporučuje se:

- Modificiranje površine prije prevlačenja postupkom kao što je nitriranje radi povećanja adhezivnosti prevlake na osnovni materijal.
- Prilagoditi parametre prevlačenja kako bi se postigla kvalitetnija prevlaka na leguri, a samim time i veća korozijska otpornost

## 8. LITERATURA

- 1 Tathe, A., Ghodke M., Nikalje A.P.: *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, Int J PharmSci, 2010., 2(4),19-23
- 2 Sudagidan, M.: *Test of Biomaterials in Biological Systems*, Izmir Institute of Technology, Izmir, 2001
- 3 *The challenge of machining hip replacement implants out of cobalt chrome*, <http://advancedmanufacturing.org/hard-hips/> , 9.4.2018.
- 4 Nasab, M. B., Hassan, M.R.: *Metallic Biomaterials of Knee and Hip- A Review*, Trends in Biomaterials and Artificial Organs, 2010., 24,69-82.
- 5 Williams, D. F.: *Definitions in Biomaterials*, Oxford, UK, 1987
- 6 Wintermantel, E., Ha S. W.: *Medizintechnik mit biokompatiblen Werkstoffen und Verfahren*, Berlin, 2002.
- 7 Kostic, M., Krunić, N., Najman, S.: *Contemporary Aspect of Dental Materials Biocompatibility Examination Tests*, Acta Stomatologica Naissi, 2010., 62, 1007-1016.
- 8 Buschow, K. H. J., Cahn, R. W., Flemings, M. C., Ilshner, B., Kramer, E. J., Mahajan, S.: *Encyclopedia of Materials*, Norwich, NY , 2001
- 9 Schenk, R. K.: *Bone response to grafts and implants*, 1985 International Symposium on Biomaterials, Taipei, Taiwan, 1985
- 10 Narayan, R.: *Biomedical materials*, Springer, 2009
- 11 Brunski, J. B.: *Biomaterials Science*, Academic Press, 2013
- 12 Turkan, U., Öztürk, O., Eroglu, A. E.: *Metal ion release from TiN coated CoCrMo orthopedic implant material*, Izmir Institute of Technology, Izmir, Turkey, 2005.
- 13 Ortega-Saenz, J. A. , Hernandez-Rodriguez M.A.L., *Tribological and corrosion testing of surface engineered surgical grade CoCrMo alloy* , Institute for Sustainable Technologies - National Research Institute, Radom, Poland, 2010.
- 14 Landolt, D., Mischler, S., Stemp, M.: *Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal*, Electrochem Acta 2001
- 15 Krešimir, G., Vinko, I.: "Tribologija", Autorizirana predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zavod za materijale, Zagreb, 2011.
- 16 *Inženjerstvo površina*, <http://www.arise.com.hr/inzenjerstvo-povrsina/> , 10.4.2018.
- 17 Gojić, M. *Površinska obradba materijala*. Sisak: Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2010

- 18 Geetha,M., Singh,A. K., Asokamani,R., Gogia,A. K.: *Ti-based Biomaterials, the Ultimate Choice for Orthopaedic Implants - A Review*, Progress in Materials Science, 54, 2009
- 19 Teodorescu, M., Bercea, M.:*Poly(vinylpyrrolidone) – A Versatile Polymer for Biomedical and Beyond Medical Applications*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2015, 54:923-943
- 20 Driver, M.: *Coatings for biomedical applications*, Woodhead Publishing, Philadelphia, 2012.
- 21 Davis,J.R.: *Handbook of Materials for Medical Devices*, ASM International, 2003.
- 22 Campbell,A.: *Bioceramics for implantcoatings*, materials today, USA, 2003.
- 23 Kiefer Knochen Pulver, <http://sekoyahealth.com/de/portfolio-items/kiefer-knochen-pulver/>, 12.04.2018.
- 24 Ching, H. Choudhury, A., Nine, D. M. J., Osman, N. A. A.: *Effects of Surface Coating on Reducing Friction and Wear of Orthopaedic Implants*, Science and Technology of Advanced Materials, 2014.
- 25 Balla, V., Bose, S., Davies, N., Bandyopadhyay, A.: *Tantalum—a bioactive metal for implants*, J. Mineral. Metal Mater, 2010.
- 26 Fox, V., Jones, A., Renevier, N. M., Teer, D. G.: *Hard lubricating coatings for cutting and forming tools and mechanical components*, Surf. Coat. Technol. , 2000.
- 27 DLC-Coated Implant Screw/Titanium, <http://www.medicalexpo.com/prod/dess-dental-smart-solutions/product-89799-816342.html>, 13.04.2018.
- 28 Manhabosco, T. M., Muller, I. L.: *Electrodeposition of diamond-likecarbon (DLC) films on Ti*,Appl. Surf. Sci., 2009.
- 29 Ali, S. S., Hardt, J. I., Quick, K. L., Sook Kim-Han, J., Erlanger, B. F., Huang, T. T., Epstein, C. J., Dugan, L. L.: *A biologically effective fullerene (C60) derivative with superoxidized ismutasemimetic properties*, FreeRadical Biol. Med, 2004.
- 30 Röstlund, T., Albrektsson, B., Albrektsson, T., McKellop, H.: *Wear of Ion-implanted Pure Titanium Against UHMWPE*, Biomaterials, 1989.
- 31 Toth, L. E.: *Transition Metal Carbides and Nitrides*. New York, NY, Academic Press, 1971.
- 32 ACCIS Hip System, <http://www.whichmedicaldevice.com/by-manufacturer/117/217/accis-hip-system>, 14.04.2018.
- 33 Dion, I., Baquey, C., Candelon, B., Monties, J. R.: *Hemocompatibility of titanium nitrid*, International Journal of Artificial Organs, 1992.



- 34 Cogan, S. F.: *Neuralstimulation and recording electrodes*, Annual Review of Biomedical Engineering, 2008.
- 35 Mezger, P. R., Creugers, N. H. J.: *Titanium nitride coatings in clinical dentistry*, Journal of Dentistry, 1992.
- 36 Wisbey, A., Gregson, P. J., Tuke, M.: *Application of PVD TiN coating to Co-Cr-Mo based surgical implant*, Biomaterials, 1987.
- 37 Takadom, j., Bennani,H.H.:*Influence of substrate roughness and coating thickness on adhesion, friction and wear of TiN films*, Laboratoire de Microanalyse des Surfaces, 1996.
- 38 Grilec, K., Jakovljević, S., Ivušić, V., Franz, M.: *MATERIJALI I – 2.dio TRIBOLOGIJA*, Podloge za predavanja, FSB, Zagreb, 2006.
- 39 Kovačić, S.:*Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad*; Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje,2015.
- 40 Landek, D.: *Tribologija i inženjerstvo površina*, Vježbe iz kolegija, FSB, Zagreb, 2015.
- 41 Botić S., *Utjecaj hrapavosti površine na prionjivost PACVD prevlake na tvrdim metalima*, diplomski rad, FSB, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2016.
- 42 Smolčić, I., *Utjecaj načina šaržiranja obradaka na svojstva PACVD prevlaka*, specijalistički rad, FSB, Zagreb, 2017.
- 43 Ivušić, V.: *Tribologija*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2002.
- 44 Grilec, K., Jakovljević, S.: *Tribologija*, Autorizirana predavanja, FSB, Zagreb, 2015.
- 45 Stilin, K.: *Povišenje otpornosti na adhezijsko trošenje titanove legure Ti6Al4Vplazmatskimnitriranjem*, završni rad, FSB, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2016.
- 46 Stupnišel-Lisac, E.; *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, FKIT, Zagreb, 2007.
- 47 Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I., *Korozija i zaštita premazima*, FSB, Zagreb, 2014.
- 48 Stojanović, I., *Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza*, doktorski rad, FSB Zagreb, 2011.
- 49 Jukić, A.: *Predavanja iz kolegija Gorivni članci – dio elektrokemijska impedancijska spektroskopija*, FKIT, Zagreb, 2009.